# MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York · G. BLIX-Uppsala
C. DUVAL-Paris · F. FEIGL-Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ-Praha
P. L. KIRK-Berkeley · H. LIEB-Graz · F. A. PANETH-Mainz
F. SCHNEIDER-New York · R. STREBINGER-Wien
C. L. WILSON-Belfast · M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER-Philadelphia
R. BELCHER-Birmingham · N. D. CHERONIS-New York
F. HECHT-Wien · W. KIRSTEN-Uppsala · A. LACOURT-Bruxelles
W. C. McCRONE-Chicago · A. L. THOMPSON-Montreal
PH. W. WEST-Baton Rouge · M. L. WILLARD-State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL-Wien

1955
VIERTES HEFT
MIT 36 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 28. MAI 1955

II

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

## „Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die zu Jahresbänden von etwa 800 Seiten vereinigt werden. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

*Editors of „Microchimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)*

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

*Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast*

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

*Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5*

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

*Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5*

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

*Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5*
*Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien*

**Der Verlag**

1955 — 4. Heft

## Inhaltsverzeichnis

Seite

**Castle, R. N.** Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds. V. 761

**Wilson, C. L.** The Training and Education of Microchemists. I. ..... 765

**Ingram, G.** The Training and Education of Microchemists. II. ..... 773

**Rothwell, R.** The Training and Education of Microchemists. III. .... 781

**Kirsten, W.** and **Sara Ehrlich-Rogozinsky.** On the Determination of Alkoxy Groups ..... 786

**Lucena-Conde, F.** and **L. Prat.** A New Test for Uranyl Ions Based on Its Redox Properties ..... 799

**Pinter, T.** und **Hedi Dresner.** Über die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II)ionen durch katalytische Zersetzung von Ferrocyanid 803

**Feigl, F.** und **L. Hainberger** S. J. Nachweis von o-Diphenolmethylenäther 806

**Wehber, P.** Chelatometrie. I. Maßanalytische Mikrobestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit visueller Redoxindikation 812

**Rush, R. M.** and **L. B. Rogers.** The Effect of the Substrate on Two Catalytic Spot Tests for Copper ..... 821

**Lacourt, A.** La photométrie directe sur papier du vanadium chromatographié ..... 824

**Burriel-Martí, F.** et **S. Jiménez-Gómez.** Sur le dosage colorimétrique du soufre libre ..... 839

**Franzen, Fr.** und **H. Pauli.** Beiträge zur Methylimidbestimmung. 5. Mitteilung ..... 845

**Dupuis, Thérèse.** Sur une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène. ..... 851

**Pietsch, R.** Ein Beitrag zur Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge 859

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

Laboratory of Pharmaceutical Chemistry, The University of New Mexico, Albuquerque, N. M.

# Optical Crystallographic Properties of Organic Compounds.

## V. Chlorothymol, Neocinchophen, Coumarin, and Salicylanilide.

By

**Raymond N. Castle.**

*(Received January 3, 1955.)*

In continuation of the study of the optical crystallographic properties of organic compounds being carried out in this laboratory, there is recorded here the data on four compounds which are used in medicine and related fields.

### *Experimental.*

The optical crystallographic properties have been determined as described in paper IV of this series[1]. All refractive indices have been determined with the light obtained from the sodium vapor lamp which contains the wave lengths 5889 and 5895 Å respectively.

Chlorothymol (4-chloro-5-methyl-2-isopropylphenol) was crystallized from ligroin, m. p. 61–62° C. Both the commercial sample (Merck, N. F. grade) and that crystallized from ligroin were tabular in habit. The commercial sample was contaminated with small amounts of thymol. These two compounds can readily be recognized in the presence of one another since the thymol is uniaxial positive and the chlorothymol is biaxial positive. The frequently found interference figures serve to differentiate these two compounds, however, the measurement of the $\beta$ and the $\omega$ refractive indices of chlorothymol and thymol will identify them positively.

Chlorothymol was assigned to the monoclinic system upon the basis of crystal morphology and the oblique extinction observed. The extinction angle is about 15°. A random orientation was observed. $2\,V$ is approxi-

mately 80° when estimated graphically. A value of 89° for 2 $V$ was obtained when calculated from the relationship

$$\cos^2 V_\alpha = \frac{\gamma^2 (\beta^2 - \alpha^2)}{\beta^2 (\gamma^2 - \alpha^2)}$$

suggested by *Hartshorne* and *Stuart*[2]. The latter value appears to be too high. $\alpha = 1.520 \pm 0.002$; $\beta = 1.579 \pm 0.002$; $\gamma = 1.685 \pm 0.003$. $\sqrt[3]{\alpha\beta\gamma} = 1.606$. The birefringence, $B = 16.5 \cdot 10^{-2}$.

A Merck U. S. P. grade sample of neocinchophen (ethyl 6-methyl-2-phenylquinoline-4-carboxylate) was crystallized from 95% ethanol, m. p. 76–76.2° C. The compound thus obtained has an acicular habit with elongation parallel to $XX'$ (—) and oblique extinction. Because of the lack of diagnostic interference figures the compound could not be assigned to a definite crystal system, however, it is probably monoclinic. The commonly observed orientation gives the $\alpha$ and $\gamma$ refractive indices. $\alpha = 1.462 \pm 0.002$; $\beta$ was indeterminable; $\gamma > 1.81$. The birefringence, $B > 34.8 \cdot 10^{-2}$.

A Mallinckrodt N. F. grade sample of coumarin which had a tabular habit was crystallized from ligroin, m. p. 68–70.4° C (70.2–70.6 on the microscope hot stage). The compound crystallized from ligroin in modification I with a lath-shaped[3] habit showing parallel extinction and elongated parallel to $XX'$ (—). Coumarin (I) is biaxial positive. 2 $V$ is moderately large with rhombic dispersion, $r > v$. The crystal system is orthorhombic which is in agreement with data in *Winchell*[4]. The other data in *Winchell* is incomplete and a redetermination seemed warranted.

The commonly observed orientation shows an acute bisectrix interference figure giving $\alpha$ and $\beta$. 2 $V$ is large enough so that when the interference figure is rotated to the 45° position the isogyres are just outside the field of the microscope. $\alpha = 1.572 \pm 0.001$; $\beta = 1.681 \pm 0.003$; $\gamma > 1.81$. The birefringence, $B > 23.8 \cdot 10^{-2}$.

The sample of salicylanilide used in this work was prepared by the action of salicyloyl chloride upon aniline. It was crystallized several times from 95% ethanol with Norite decolorization until colorless, m. p. 136–138° C. The habit varies from lamellar to tabular and the compound is elongated parallel to $YY'$ ($\pm$). The extinction is parallel and the compound belongs to the orthorhombic crystal system, $a = ZZ'$; $b = XX'$; $c = YY'$. The commonly observed orientation gives an obtuse bisectrix interference figure. From this orientation the $\alpha$ and $\beta$ refractive indices are obtainable. The crystalline compound is biaxial negative with 2 $V$ nearly 90°, estimated. There is strong rhombic dispersion, $v > r$. $\alpha = 1.497 \pm 0.001$; $\beta = 1.704 \pm 0.002$; $\gamma > 1.81$. $\gamma$ may be as large as 1.90. This value is estimated from the curvature of the isogyre of the

optic axis interference figure. The birefringence, $B > 31.3 \cdot 10^{-2}$. It may be as large as $40 \cdot 10^{-2}$, estimated.

### Discussion.[5]

In this group of organic compounds, only a few comments can be made concerning the orientation of the molecules with respect to a given optical or crystallographic direction.

Salicylanilide has a very large negative birefringence of greater than $31.3 \cdot 10^{-2}$, and it may be as large as $40 \cdot 10^{-2}$. In flat (lamellar or tabular) crystalline substances this large negative birefringence indicates that the planes of the molecules are parallel to each other and are normal to the $XX'$ vibration direction. In the case of orthorhombic salicylanilide, this is normal to the $b$ crystallographic axis.

Coumarin has a relatively large positive birefringence ($B = 23.8 \cdot 10^{-2}$) and is lath-shaped. This indicates that the molecules are arranged all parallel to one direction, and in this instance parallel to the $ZZ'$ vibration direction.

Chlorothymol is tabular with a moderately large positive birefringence of $16.5 \cdot 10^{-2}$ and the molecules are probably all parallel to the direction of greatest refractive index. This is the $ZZ'$ ellipsoidal axis.

### Summary.

The optical crystallographic properties of coumarin (I), salicylanilide, chlorothymol, and neocinchophen, all used in medicine or related fields, have been determined. These constants are useful in the identification of these compounds. It has been shown that both, chlorothymol and thymol, can be identified in mixtures of these two substances. Salicylanilide shows very strong negative birefringence, whereas coumarin and chlorothymol both show strong and moderately strong positive birefringence, respectively.

### Zusammenfassung.

Die kristalloptischen Eigenschaften von Cumarin (I), Salicylanilid, Chlorthymol und Neocinchophen, vier Verbindungen, die medizinisch von Interesse sind, wurden bestimmt. Die optischen Konstanten sind für die Erkennung dieser Substanzen nützlich und es wird darauf hingewiesen, daß Chlorthymol und Thymol in Mischungen dieser beiden Verbindungen erkannt werden können. Salicylanilid zeigt sehr starke negative Doppelbrechung, während Cumarin (I) und Chlorthymol stark bzw. mittelmäßig stark positiv doppelbrechend sind.

### Résumé.

On a déterminé les propriétés cristallographiques optiques de la coumarine (I), de la salicylanilide, du chlorothymol et du néocinchophène, produits employés en médecine. Ces constantes sont utiles pour l'identification de

ces composés. On a montré que le thymol et le chlorothymol peuvent être identifiés dans les mélanges contenant ces deux substances. La salicylanilide possède une biréfringence négative très forte, tandis que la coumarine et le chlorothymol possèdent respectivement, une biréfringence positive forte et moyenne.

**Literature.**

[1] *R. N. Castle*, Mikrochem. **40**, 196 (1953).

[2] *N. H. Hartshorne* and *A. Stuart*, Crystals and the Polarizing Microscope. London: Edward Arnold and Co. 1950, p. 309.

[3] *L.* and *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, 1. Aufl. Innsbruck: Wagner. 1948, p. 225.

[4] *A. N. Winchell*, The Optical Properties of Organic Compounds. New York: Academic Press, Inc. 1954, p. 182.

[5] *R. C. Evans*, An Introduction to Crystal Chemistry. London: Cambridge University Press. 1939, pp. 270–274.

Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast.

# The Training and Education of Microchemists*.

## I. The Academic Approach.

By

**Cecil L. Wilson.**

*(Received January 27, 1955.)*

I very much welcome the opportunity to take part in this discussion, for it has been pointed out by others, more competent to make such assessments than I am, just how intricately problems of university expansion, of higher technological education and of technical education are interlinked, and how, in the solution of these problems the universities, the technical colleges and industry all have considerable contributions to make.

Second thoughts, we are told, are always best. And on the title of my contribution I have had second thoughts. When first asked to speak to the title "The Academic Approach", I agreed without, I fear, looking as closely as I might have done at what I was going to say. When I sat down later to consider my material, I realised that it would have been very much fairer to entitle my part in this symposium "*An* Academic Approach". To those familiar with universities, indeed to those who have read the Journals with attention during the past five years, my justification for this cautious attitude will be quite plain. There has been much debate on the function of the universities. Many and diverse views have been advanced. And therefore much that I have to say might well be regarded as controversial, even within the universities, quite apart from the views of those from other circles, such as industry.

---

* Contribution to a Symposium held jointly by the North of England Section and the Microchemistry Group of the Society of Analytical Chemistry, and the North-Western Section of the Royal Institute of Chemistry, September, 1953.

It seems to me, however, as a preliminary, that we ought not to go further in considering the place of microchemistry in the universities, or the place of university microchemistry in the scheme of education as a whole, without first considering the function of a university. I must therefore be forgiven if this is the first problem that I put before you.

Broadly speaking, from all the welter of ideas on this subject which have been put forward since the end of the war, two main attitudes may be discerned; two attitudes which are apparently opposed. I say *apparently*, since if we examine the fundamental bases of these two views they may not be so different after all.

Put in its simplest and briefest form, there are those writers and speakers, a very large body, who oppose strongly any suggestion that the universities may be vocational in any way; and there is the considerably smaller group which is prepared to admit that the universities may have, in certain circumstances at least, a vocational mission. Much of this debate has arisen out of the controversy which has raged – or perhaps I should say has smouldered – in this country since the war regarding the nature and place of technological education, and the balance between it and technical training on the one hand, university education on the other.

The views of the larger group are based in the first instance on the belief that the universities should supply the leaders in a variety of walks of life. Therefore, it is argued, they must train their students to be able to develop into competent administrators and organisers, into people who can plan research or apply the results of pure research to practical problems. As a consequence, specialisation, in the narrower sense, is out of place. Any training given to the science undergraduate should encourage him in later life to use his knowledge in the most catholic fashion, but should not at this stage concern itself too much or too directly with the actual application of science.

If I might just quote two speakers who support this view[1], it may, perhaps, help to clarify the argument.

*Sir Richard Southwell* has pointed out the necessity for safeguarding the undergraduate against demands which threaten his wider education, and he suggests that at the undergraduate level the teacher should endeavour to instil a knowledge of the basic principles and the power to grasp the essentials of a problem. At the postgraduate level the university should provide courses in the newer and harder parts of applicable science, usually in close co-operation with industry, but still avoiding specialised technologies which, he argues, are the concern of research institutions and of industry.

*Sir Hector Hetherington* first maintains that the universities must not fall into the error of regarding teaching as a second best – a second best to research – and then considers the contribution that the university is able to make to the education of a professional man, whether he be a medical man, a pure scientist or an applied scientist. Professional competence, he points out, calls for more than can be provided by any university. But equally, the highest level of professional service calls for more than technical skill. Accordingly, he claims, the university's first contribution is to teach the professional man what he needs to know, to teach him systematically, organically and thoroughly, so that he is master of his knowledge and can use it to guide his action in ways yet unforeseen, to show him his specialisms in their relationship to one another – in other words, to give him, not a professional training, but an education for professional service.

Turning very briefly to the other attitude, this has been well expressed by Professor *P. M. S. Blackett*[2] who says "My present job as head of a large Physics Department is to turn out as many good physicists as I can, and when I say 'good physicists', I mean good for the jobs to which they will go. I take a simple vocational view of the university. Of course, there can be too much specialisation, but the optimum degree is a technical matter to be decided on its merits in relation both to a particular academic subject and to the particular group of jobs to which students normally go".

He goes on to consider these jobs, and just as is the case for chemists, they fall into the categories of teaching, industry, research association, post-graduate research leading to academic or administrative posts, and the scientific civil service, and he continues "We have to discuss the best scientific education for all these people. What should we teach them ? Firstly, we can easily decide that we cannot, in general, teach them about all the special fields of science and technology which they will be concerned with in their future jobs, for the simple reason that we do not know what these special fields will be, and would not be competent to teach them if we did. The demand that, in our main scientific honours schools, we should teach special subjects of interest to industry, seems to come mainly from representatives of the smaller firms, who apparently consider that they cannot afford to take a scientist on to their staff unless he immediately becomes a paying proposition. The universities do not, and should not, cater for such misguided demands. The better firms do not make them, as they expect to have to teach their specialist know-how to any new graduate they take on their staff.

What is clearly common to the vocational needs of the physics students going to these various jobs is, firstly, a sound knowledge of fundamental physics, and, secondly, the experience of having had contact with some part of physics where new advances of knowledge are being made."

I said earlier that these two views of university education were perhaps only apparently opposed, and it certainly seems to me that when one sits down and tries to apply them to microchemistry, the requirements end up very much the same.

However, in view of all the arguments – of which, I must stress, these are only two main lines chosen from a wide variety of shades of opinion – and in view also of the very full programme of a university today and the consequently heavy demands on a student's time, I probably don't need to emphasise that it requires a considerable amount of tact and discrimination to enable one

1. to venture to claim a place for microchemistry in a university course;
2. to make a place to receive it, having claimed that place; and
3. to devise a course, having managed to get it inserted.

In addition, demands on university time, space and money are such that it is necessary at times to improvise energetically, if not enthusiastically.

Two problems immediately arise; the question of undergraduate and of post graduate education.

Whatever our views on the functions of a university, it will, I imagine, be accepted that the undergraduate course must be based on fundamentals, must emphasise principles rather than techniques, and must be integrated as far as possible with the remainder of the student course.

Thus with us in Belfast much of the microchemical knowledge presented is not at first sight labelled as microchemistry. The place of micro-analytical methods in general analytical procedures is presented to the student, not in a special course, but in the general analytical course. Small-scale preparative methods are carried out side by side with ordinary laboratory scale syntheses in the organic course, and it is only by implication or deduction that the student learns to appraise their value or determine their proper function.

The first point that I would wish to stress, then, is that our undergraduates are encouraged to do quite a lot of comparative thinking on the theoretical side about the place of microchemistry in the general field of chemistry.

Practical instruction may be divided in the order in which it puts in its appearance into:

Qualitative inorganic analysis
Organic preparative methods
Quantitative organic analysis
Quantitative inorganic analysis
Chemical microscopsy.

I will risk being thought cavalier, and will dismiss the organic side briefly. I have no direct responsibility for the small-scale preparative work which, I have already said, falls naturally into the organic course as part of the recognised approach.

On the organic quantitative side we have been slow in getting under way, firstly, I fear, because I am no organic chemist, and secondly because demands on staff, space and student time have all prohibited it. In the coming session, experimentally, we hope to introduce for the first time as a normal part of the advanced course some semi-micro quantitative work, a state of affairs that will be much more satisfactory than merely referring to this in lectures as we have done in the past.

On the inorganic side I can speak with more authority. All inorganic qualitative analysis is taught on the small-scale basis, simply because we see no reason for the more cumbersome and more wasteful older methods; however, this, which started by choice, is now imposed on us by circumstance, since many of the schools in the North of Ireland, on which we largely depend for our intake, have now taken up the small-scale approach. It would be a retrograde step to expect pupils who had learned small-scale analysis in schools to revert to the larger scale on coming to the university.

It is perhaps worth stressing at this stage too, that our small-scale qualitative methods are not dominated by spot-test techniques. As far as possible the basic course depends on the same type of confirmatory test as the older methods. Then in due course the student is encouraged to try both spot tests and crystal tests, and to assess their merits and their disadvantages.

Small-scale inorganic quantitative analysis confines itself to a small range of gravimetric and titrimetric exercises, all of which are chosen with certain very definite ends in view.

(a) Methods should permit the student to appreciate clearly the differences between this and ordinary analysis, the advantages and the disadvantages. Thus emphasis is laid on such things as the principles of weighing, and on the calibration and use of different types of titrimetric apparatus such as constant-content and constant-delivery pipettes.

(b) Methods are such as to enable and perhaps to encourage the student to continue his microchemistry in his future career under possibly adverse circumstances.

The argument in favour of the latter, and it is one which applies to all instrumental analysis as well to microchemistry in its narrowest sense, is that a student going into a small firm may have to make a case for his methods. He may only be able to do this by using the ordinary laboratory bits and pieces. Hence he is taught to do semi-micro analysis

using an ordinary analytical balance, and to handle microchemical apparatus which is largely home-made.

The more stream-lined apparatus can be seen by him in our microtechnical laboratory and hence compared with his make-shift apparatus. Ideally, if time and other factors permitted, he should carry out comparative work with home-made and with commercial apparatus.

Chemical microscopy is included because of my belief that most students of chemistry have little or no conception of the microscope as a chemical tool. As at present designed, our course gives to all Honours students some acquaintance with the microscope

(a) as a simple measuring instrument ("measuring" including "counting");

(b) as a method for the measurement of optical properties such as refractive index, and hence as a means of identifying crystalline material;

(c) as an instrument for observing characteristic reactions (i. e., crystal tests).

Let me deal with the last of these first. I have already said that the student is encouraged to compare the relative merits of spot and crystal tests. Thus some highly characteristic reactions are carried out. But heavy emphasis is placed on the problem of interfering ions; and the student is encouraged to realise the disadvantages (and sometimes the advantages) of such interferences.

We propose very soon to change over to the pattern of at least some Continental centres, and introduce this part of microscopy as an integral part of ordinary qualitative analysis, just as spot tests are so included. The limitation up to the present has been in supplying quite large classes of students with sufficient microscopes. We have up till now, and I think wrongly, fought shy of this as being too difficult for the student and too expensive for the Department. But if biology students can handle microscopes, and if chemistry students can handle analytical balances (some of them cannot, of course, so that there are casualities for which we must always, regretfully, budget), then chemistry students can also use microscopes for qualitative analysis. I have been re-inforced in this point of view by observing the excellent organisation of the courses in qualitative analysis in the laboratories of Professor *C. J. van Nieuwenburg* at Delft, and by much discussion of this problem with him.

Optical properties are, we still feel, a more advanced requirement, but they will still continue to come in at a later stage in the Honours course. The main aim in microscopy is, however, not to make qualified chemical microscopists, but to put students in the position of being able to assess the value of the methods for the solution of a particular problem.

The post-graduate training we offer is more specialised, but is still not vocational in the narrow sense of the word. Individual courses

are provided for those who wish to get an idea of the place of microchemistry – and, I would stress, other modern analytical procedures, for the course is not restricted to microchemistry, which is only one portion of a large field – in general analytical chemistry. The course is tailored to some extent to suit individual requirements; but the tailoring is heavily restricted, since we suspect that the applicant for the course knows less than we do about *what he may one day require*, although we know considerably less about his immediate day-to-day requirements than he does. Thus if he says that he doesn't want any experience of ultra-micro analysis because he sees no need for it in his work, we are inclined to reply that he had better take ultra-micro analysis because in five years' time or ten years' time he *may* have need of it; and quite apart from direct utilitarian considerations, it may give him useful ideas in quite other directions, sheerly by accident.

Fortunately our post-graduate students, no matter how they disagree with us when they come in, are at least polite enough to encourage us to believe that they agree with us when they go out.

And here it is time to sum up the whole aim of our course in microchemistry. Our students will be teachers, industrial workers, research workers. They must, in time, be prepared to influence others either by their teaching or by their direction, their planning or their administration of the work of others. Hence they must have clear views on the place of microchemistry in the whole scheme of chemistry; and although it may be regarded as heresy to say so, they needn't, technically speaking, be good microchemists.

That is not to say that they ought not to be *competent* technically. For unless they are competent, they cannot make a proper personal assessment of the true value of the methods; and we in the university have failed in our object of producing "complete chemists".

I said at the beginning that I regarded my talk as describing one person's (or one Department's) views on the subject. We may be wrong in some of our views – we hope not in many. We may be sponsoring an outlook with which other Universities may disagree. But then that, to my mind, is the great advantage that I have in teaching in a University that I am permitted to develop that individual approach which I have, I suspect rather inadequately, presented to you here.

**Summary.**

An outline is presented of the place of microchemistry in a typical University course in chemistry, and of the way in which a course in microchemistry has been incorporated in the chemistry course in the author's University.

**Zusammenfassung.**

Die Stellung der Mikrochemie im Rahmen des an Universitäten üblichen Chemieunterrichtes wird erörtert und über die Art berichtet, wie ein mikrochemischer Kurs in den Chemieunterricht an der Universität des Verfassers eingebaut wurde.

**Résumé.**

Aperçu de la place que la microchimie doit occuper dans un cours de chimie d'Université et de la façon dont ce cours a été incorporé dans le cours de chimie dans l'Université où l'auteur est professeur.

**Literature.**

[1] Nature **172**, 131 (1953).
[2] *P. M. S. Blackett*, Universities Quarterly **4**, 226 (1950).

Research Laboratory, Courtaulds Limited, Maidenhead, Berks.

# The Training and Education of Microchemists*.

## II. Technical Aspects.

By

**G. Ingram.**

*(Received January 27, 1955.)*

Microchemistry in its many branches is applied throughout the world of science in diverse ways. It is made use of for instance, by the organic chemist to identify and prove his preparations; by the biochemist to isolate and identify minute quantities of naturally occurring substances; by the forensic chemist. The industrial analyst uses microchemical methods of analysis for the determination of metals, fuels, rubber, heavy and fine chemicals, pharmaceutical preparations and drugs, textiles, fertilisers, glass and ceramics. The public analyst makes use of microchemical methods. I could quote many other instances, but it is the purpose of this lecture to discuss the educational aspect of the field. Some mention of the applications at this stage, however, provides sufficient evidence of the usefulness and thus the need for microchemical education in a manner I shall put forward to you.

Often I have been approached by organizations about to set up a microchemical laboratory and asked if I can recommend some persons to staff the laboratory. Invariably my reply to this question has been that fully trained microanalysts are few and far between. I have then been asked the obvious question—where then can a person acquire the necessary instruction.

Indeed where at present can the right kind of training for a career in this specialised branch of analytical chemistry be obtained? In this country facilities for such training are limited, and though some thought

---

* Contribution to a Symposium held jointly by the North of England Section and the Microchemistry Group of the Society of Analytical Chemistry, and the North-Western Section of the Royal Institute of Chemistry, September, 1953.

is being given to the problem, the initiative is lacking far behind the progress of microchemical application. In consequence of this there is the danger that microanalysis at least in this country is going to suffer because of the lack of trained personnel.

The whole problem revolves around three simple words of *Who*, *How*, and *Where*. *Who* of course refers to the type of person to be trained; *How* to the way training shall be accomplished; and *Where* refers to the place of training.

The most important point to be considered in selecting the type of person is at what level of education candidates should be selected for training as microanalysts. Is one to select a person of first degree standard, or is one to choose a person who has a lower standard of education, and hence only a limited knowledge of chemistry. The choice depends on at least two factors. For example, where only routine analysis of the elements in organic compounds is involved, then a candidate having a limited knowledge of chemistry will generally suffice. On the other hand where more specialised development work is involved in furthering applications, then a person having a wide knowledge of chemistry and its branches is desirable. It seems then we have to cater for two types of microanalysts. The specialist who will be able to tackle any problem of an analytical nature set before him; and the less knowledgeable type able to carry out the normal work of a laboratory, generally of a routine nature.

A person in the first category needs to have a knowledge of a wide range of subjects such as colorimetry, chromatography, or even spectrochemical methods, and must certainly know something of electrochemical techniques, and be fully conversant with qualitative and quantitative analysis. The second type of operative will undoubtedly form the major complement of future laboratory staff, and therefore their training is equally as important. Fortunately, many of the routine methods of analysis utilising the newer tools of the analytical chemist can be carried out by these technical assistants under the direction of an experienced chemist. It is obvious, though, that candidates selected for this work must have a higher level of intelligence than was formerly considered necessary, for they will have a greater responsibility than hitherto. Further requirements of these technical experts, as indeed they are, is that they should be able to appreciate for instance, sources of error; able to select the proper variable for analysis; able to assess the value of instrumental methods; and most important of all, capable of interpreting their results correctly.

Whereas, the specialist may be catered for in universities and have thus the greatest opportunity to follow his calling, the technologist has not the same advantage, and it seems to me that if we are to get the

right kind of analytical technologist our ideas regarding then must change. In the first place they must be given the status they deserve. Secondly, some standard of qualification other than those available to laboratory assistants should be laid down. They should be given the opportunity to qualify, and in this connection I would like to see created a National Certificate examination based entirely on analytical chemistry.

The first step to be taken in the matter of *How* concerns teachers of chemistry, for it is in their hands that the future of analytical chemistry lies, both directly and indirectly. Unless would-be teachers of the field are imbued with a leaning towards analytical thinking, a leaning they acquire, or should acquire during their own university education, then there is little chance that the Technical or Grammar school student will get the opportunities open to him. Therefore in a figurative way of speaking the education of microchemists begins at home.

It is important, therefore, that teachers of chemistry acknowledge analytical chemistry as a foundation of chemical theory. Courses in many institutions throughout the country do not emphasize the importance of analytical chemistry enough, and what is taught tends to discourage would-be zealots of chemical analysis. The classical qualitative inorganic analysis scheme generally taught is a great deterrent by causing many students to develop a dislike for analysis. Fortunately this is being recognized, and there has come into being in the last decade an extension of semi-microchemical teaching in both university and technical establishments. In many cases microchemistry is now included as part of a chemical curriculum. It must be recognized that an analyst cannot be developed in the time allotted either to microchemical technique on analytical chemistry in a general course of study, but it does create the enthusiasm for analytical chemistry, and it does emphasize the potentialities offered by application of microchemistry. It is up to the teacher then, to lead the way and create the necessary enthusiasm for this work, to pass it on to students at universities, who in turn, as possible teachers in Technical and Grammar schools, will transfer this enthusiasm to the would-be technologist. This in the end will draw those qualified for microchemistry work, who otherwise would take up a less specialised vocation.

Having provided the stimulus for microchemistry, where then may a student intending to specialise in the field get the necessary training. Full-time study is essential under the guidance of a specialist who is able to present the subject with authority, enthusiasm, and without prejudices. A degree student cannot hope to devote his time in this way until after he has qualified, and a technologist is faced with the same problem, for at the present time such full-time study is beyond

his reach. The period of full-time study required for one to reach a state of proficiency depends a great deal on the branch of microchemistry selected for specialisation. Simple qualitative and quantitative analysis and organic preparative work on the micro or semi-micro scales are subjects which every student, whether at a university or technical institute, should be given instruction in, if only for the reason of bringing home to the student the importance of exactness, cleanliness, and the painstaking following of experimental procedure. Therefore, having already acquired the necessary educational background of microchemistry, graduate training in the application is made very much easier. If on the other hand, no knowledge of the subject has been acquired, then the graduate having been guided in the old ways of analytical technique is at a disadvantage with the more fortunate being acquainted with both the old and the modern techniques.

Quantitative organic microanalysis is now too vast a subject to be included in a degree course and allow any great benefit to be derived from a few hours practical instruction. It is of course sufficient for a general knowledge purpose, but quite inadequate for a student intending to specialize after graduation. A thorough understanding of the salient points of the *Pregl* combustion methods for example, require many hours of practice with each method before one can hope to be able to justifiably compare them with other similar modern methods. One has to consider the variables now available for determining the elements in organic compounds. The decomposition of the organic material; the method of completing the determination; the effect of interfering constituents and their elimination are but a few considerations to be taken into account.

In the matter of identification work, one can, by a simple exercise separate a few milligrams of a substance quantitatively from a mixture, and determine its melting or boiling point. In many cases this procedure is sufficient, and confirmation is obtained by an elemental analysis. In a great number of instances however, even this course does not identify the substance and a lengthy investigation is necessary following schemes advanced by *Feigl* and others for identification of groups. A knowledge of group determination is therefore essential, and it may be necessary to utilise some of the newer techniques such as chromatography, ion exchange, and even polarography to be able to obtain and estimate the small quantity of substance.

These are but few examples of the technical aspect of microchemistry, but they illustrate sufficiently the problems that have arisen with the development and extension of microchemical analysis as regards training for this specialised field. What steps must be taken then to ensure the propagation of this field of analytical chemistry ?

In the first place it must be realised that a first degree science course is not designed specifically for the education and development of an analytical chemist. Therefore, there should be a sharp distinction between a student intending to become such a specialist and one who is not. All should however, be taught to appreciate the background necessary for this specialisation, not during this second phase of education, but during the preliminary stage at the Technical or Grammar school. Microchemistry, or preferably semi-microscale methods could be taught to advantage during this junior period of study, thus providing the stimulus for those qualified to take up studies that form the basis of analytical chemistry, and to draw those less qualified towards a career as an analytical technologist.

What is needed is a first degree science course consisting of a two year period devoted to mathematics (to include some statistics), physics, and chemistry, and then a final year of specialised study in one subject of the student's calling which would include analytical chemistry as a supplementary subject for those who intend to specialise. In this way microchemical analysis can be covered fully and the full use made of instrumental methods. This undergraduate course would have to be fairly uniform throughout universities.

Advanced post-graduate courses are a second need to be fulfilled. Such courses should be planned to enable the competent analyst to become a specialist in one particular branch of the subject, and they should be designed to keep pace with developments so that they may be regarded as refresher courses too.

The need for a post-graduate or refresher course is evident from the response to the *Royal Institute of Chemistry* Summer Schools in Analytical Chemistry sponsored by the London Section recently and in 1950. In both years, microchemical methods of analysis were provided in the Organic Analysis course and the enthusiasm with which the course was received indicated how beneficial such courses are to analytical chemists.

These then are the measures which need to be taken in the case of graduate specialists, but what of the training of technical assistants? How is this to be accomplished? In the first instance, a sympathetic attitude to the problem is necessary on the part of employers, by providing the essential training time for them to reach the required level of proficiency. Adequate day and evening courses should be provided at Technical Colleges which would aim at a liberal education in the field of analytical chemistry and a broad technical knowledge of microchemical analysis.

These drastic measures are to my mind necessary ones before any discussion of the technical side of the problem of training the microchemist.

Microchemistry cannot be considered as a subject standing alone, it is a tool of the analytical chemist, and therefore, should not be taught for its own sake. There are other sides to the problem such as the type of course; and factors which have tended to deter the teaching of microchemistry in universities and high education schools throughout the country. Thus there is the problem of finding the specialists to teach the subject, and the means of training even the teachers themselves. The expense of providing the necessary apparatus, and the lack of it, is another cause retarding the teaching of the subject on an extended scale. There is not time to deal with this side of the problem more fully, since I wish to conclude with some outline of the type of courses for which there is a need.

As I have stressed, some teaching of microchemistry should be included in the final year studies of Technical and Grammar School students. It need not necessarily be on the full microscale. Semi-microscale instruction possesses similar advantages and as *Belcher* has pointed out, quantitative work is possible by suitable adjustment of an ordinary analytical balance.

The classical qualitative inorganic scheme should be replaced by the semi-micro procedure employing spot test reactions, thus better illustrating chemical reactions in a modern way. Practically all the apparatus needed for this can be made by the students themselves. Most schools now possess a microscope, which could be used to demonstrate the importance of crystal microscopy in qualitative analysis.

Percentage composition, laws of chemical combination and equivalents can be demonstrated by resorting to the smaller scale techniques. Thus, suitable experiments can be devised as quantitative inorganic analysis expounding these laws, which employ fusion, precipitation, separation techniques using the centrifuge, and filtration devices readily constructed by the students.

Physical properties of gases and vapours can also be taught by demonstration on the semi-microscale. The determination of molecular weight of a volatile liquid such as benzene, for example, can be used to illustrate the *Victor Meyer* principle. Solids can be determined for molecular weight by the *Rast* method.

The course of practical organic chemistry involving detection of the elements, determination of physical constants such as melting and boiling points, and the methods of purification such as crystallisation, distillation, sublimation, extraction, can be incorporated into a comprehensive course taking up but a fraction of the time given to it normally. Its inclusion amply justifies itself on these grounds, and it permits curtailment of a conventional course which would enable more of the important recent developments to be included. Again much of the

apparatus needed for this comprehensive course can be home made. Therefore, the argument of cost and lack of apparatus does not exist. Nowadays films are used a good deal as an educational means of stressing principles. Good use could be made of films dealing with microchemical practice. For example, the correct microbalance weighing procedure could be explained and demonstrated adequately by means of a film. Similarly, other operations such as separations by filtration etc., could be demonstrated. In this connection some films on such topics are now available, and the committee of the *Microchemistry Group* of the *Society for Analytical Chemistry* have prepared a script for a film dealing with microchemical weighing, in the hope that one day its wishes of having the film produced will be fulfilled.

The third year course for science degree students would be more advanced. Detection of elements would include electrographic methods, spectrographic techniques, and an introduction to polarography. Quantitative inorganic analysis would be designed to incorporate organic precipitants utilising gravimetric methods and colorimetry. Analysis using the dropping mercury electrode, amperometric titrations and potentiometric titrations would be used in their appropriate place in the course.

The speed advantage of micro elemental analysis permits some practical experience in the combustion methods for determining carbon and hydrogen, nitrogen, the halogens, and sulphur. Some attention should be given to the determination of metals in organic compounds. Group determination are never fully covered in a conventional course of organic chemistry, and therefore some time should be devoted to these methods.

Some time should be allotted to gaining experience in applications of high frequency, potentiometric, amperometric, and coulometric titration. Absorptiometry should be studied in detail using spectrophotometers.

Post-graduate courses would essentially consist of further advanced training in any one or more established methods and techniques. New advances would be studied and perhaps further developed and more widely applied. This would create the right attitude of mind towards research. Those branches of microchemistry which have as yet been little developed, as for example, ultramicrochemistry, would be included in a course of this type.

A course for the technologist which should be spread over three years would be planned in the first instance to teach the fundamentals of analytical chemistry based on a foundation of modern chemical theory. Wherever possible, microchemical methods would be introduced, and then the student would develop the proper attitude of mind toward microchemistry. In the final year of his training the student would be

given a working knowledge of physico-chemical and instrumental methods, and apply what he has learnt to analytical problems. He would be instructed in the assembly of apparatus for microcombustion work and become proficient in carrying out analysis.

These then are the types of course I should like to see established in this country. Obviously I have not covered every aspect. There are some omissions. The suggestions I have made affecting the teaching aspect of microchemistry and analytical chemistry generally, are necessary. They are drastic, but they are possible.

**Summary.**

The training of microchemists is considered with particular reference to the types of courses which should be made available in technical colleges.

**Zusammenfassung.**

Die Ausbildung von Mikrochemikern wird besprochen, wobei vor allem auf die verschiedenen Kurse Bezug genommen wird, die in technischen Mittelschulen (technical colleges) abgehalten werden sollten.

**Résumé.**

La formation des microchimistes est examinée en mentionnant particulièrement la nature des cours qui leurs sont destinés dans les collèges techniques.

Imperial Chemical Industries Ltd. (Dyestuffs Division), Hexagon House, Blackley, Manchester, 9, England.

# The Training and Education of Microchemists*.

## III. Industrial Requirements.

By

**R. Rothwell.**

*(Received January 27, 1955.)*

"Industrial requirements" is a term which might well cover a large field, but I must emphasise at the start that I can speak only of industrial requirements as experienced in *I. C. I. Ltd., Dyestuffs Division.* I am responsible for the microanalytical section of the Division Analytical Department, the head of which is Mr. *N. Strafford*, a past chairman of the Microchemistry Group. The section carries out determinations of carbon and hydrogen, nitrogen, halogens, alkoxyl, sulphur, arsenic, ash, sulphated ash and loss on drying, and deals with about 100 samples, corresponding to about 250 (single) determinations per 5 day week. The great majority of the samples are products synthesised in the Research Department. The research chemist normally requires confirmation that the empirical formula of a new chemical is, in fact, what he believes it to be from his knowledge of the reactions which have been involved, since if it is not he may have to revise his ideas on his particular research problem; on the other hand, the fact that the results agree with his original belief gives him confidence in proceeding with the subsequent stages of his synthetic work. The microanalytical work is therefore of very great importance to a research department which is concerned largely with synthetic organic chemistry, and it is essential that the laboratory should be organised so as to give a satisfactory service. We try to ensure that our operators are alive to the importance of their work, and of the need for maximum efficiency

* Contribution to a Symposium held jointly by the North of England Section and the Microchemistry Group of the Society of Analytical Chemistry, and the North-Western Section of the Royal Institute of Chemistry, September, 1953.

in their output of routine results; during their first year or so, they should develop a frame of mind which fits them to their part as a unit in a highly organised laboratory. The organisation of supplies of chemicals and apparatus, and the maintenance of services and of apparatus is however not the subject of this symposium, and I will confine my remarks as far as possible to the more personal factors which arise in this work.

The above-mentioned 250 weekly determinations are carried out, not by graduate chemists, but by ten laboratory assistants. At first sight this might seem a large staff for an average of 250 determinations per week, but when allowance is made for periods of further training, for the fact that many of the determinations are carried out in duplicate, and for holidays, sickness, and staff changes, it proves to be barely adequate.

The assumption that highly specialised workers are necessary and that the average analyst is not capable of adapting himself to methods using smaller quantities of material where the factor of error would be greater is incorrect, but it is necessary to distinguish between the training required for assistants engaged on routine work and training for senior personnel who may be called upon to run the laboratory or to undertake investigations; the bulk of my talk concerns the training of assistants.

The arguments against using micro-methods are many, but the main objections seem to be that too high a degree of analytical skill is needed for routine and control work, that the work tends to become tedious and that a special laboratory must be used. My experience shows that these arguments have no foundation in fact. I can only mention the methods used for selecting and training junior assistants in the routine micro-analytical laboratory in the *Dyestuffs Division* of *I. C. I., Ltd., Blackley*. I shall describe how we avoid the work becoming too tedious, the laboratory we use for this type of work and the policy that is adopted for research into micro- and semi-micro-analytical methods to solve the various problems with which we are confronted.

Junior assistants are accepted into the Division Analytical Department with either a School Certificate or Higher School Certificate qualification, and for one to three months are given instruction in simple *macro* analytical techniques in chemistry. At the end of this period they are allocated to the various sections of the analytical department. Those persons who seem likely to prove suitable and who appear to have an aptitude for manipulation are posted to the micro-analytical section where they receive instruction in the various micro and/or semi-micro methods which are carried out in the laboratory.

In the first instance, thorough instruction is given to the assistant in the handling of the micro-balance, the way to determine its sensitivity and the standardisation of weights. They are then shown the technique of weighing, the handling of various sized objects, for example, absorption

tubes for carbon and hydrogen determinations, weighing a sample into a platinum boat and so on, and only when excellent reproducibility has been obtained, are they given instruction in the simple quantitative determinations, such as ash and sulphated ash determinations using the *Pregl* muffle. Although we are always on the alert for opportunities to improve our methods, all the ones in regular use in the laboratory have been well established, and are described in minute detail in the form of a "Standard Official Method"—a typed copy of which the operator receives upon his introduction to each method. He is instructed to read this "S. O. M." document carefully, with the apparatus referred to in front of him and anything which is not clear to him is explained by the chemist in charge of the laboratory. When this is clear, the operator receives practical instruction in the first method to which he is assigned, and small but important points in the handling techniques are stressed while the chemist in charge carries out the experiment: the operator is then allowed to carry out the tests himself, under supervision, until he handles the apparatus confidently. Not until this happens can results be accurate. A junior operator of reasonable intelligence is quite capable, in two to three weeks, of handling a *Dumas* Nitrogen apparatus, with automatic combustion or a carbon and hydrogen apparatus with automatic combustion. During this time, instruction is given in the filling of combustion and absorption tubes. Then when this stage has been reached, he is very carefully instructed about the difficulties of obtaining a representative sample, particularly if it is a relatively large sample from a manufacturing unit. He is shown how to inspect all specimens for foreign matter—to reject it if foreign matter is present—how to take portions large enough for grinding, how to grind and take representative portions for weighing; he is put on his guard to notice any odour which might suggest residual solvent from crystallisation and he is shown how to dry samples when necessary.

In a micro-laboratory of a large industrial concern where analytical results must be produced for 52 weeks in the year, it is essential that the assistants be kept busy on the routine tests, and not lose production on account of failure of apparatus or supplies of chemicals. As far as possible adequate spares are kept readily available. In the case of carbon and hydrogen and nitrogen, complete apparatus are set up ready for use in case a major failure occurs in a combustion unit already in operation.

To reduce tedium, the operators are switched occasionally on to different methods. An operator carrying out routine combustion work is put on to volumetric work—such as halogen determinations by peroxide fusion or alkoxyl determinations with titrimetric finishes and *vice versa*, so that the type of work is totally different from that carried out previously. We find it a good plan, moreover, to use semi-micro methods in many

cases. The equipment needed and time per analysis are scarcely affected and there is certainly less strain on the operator and the desired accuracy is more readily obtained. The working conditions of the assistants are made as comfortable as possible: for example, the laboratory is divided into two rooms—the balance room which is air-conditioned and has temperature control, the other, a room containing long benches upon which the combustion units and other apparatus are placed. A significant feature of this room is the installation of a refrigeration plant, together with fans, which during warm weather circulate cool air throughout the laboratory, and so effectively reduce the heat evolved from the many electrical combustion units in continuous use.

We have no strong views as to the special advantages of boys or girls as junior assistants at this work. From a long term point of view, however, we prefer young men who find an interest in skilled experimental work, and who are willing to study to, say, Higher National Certificate level. In suitable cases, where their work and academic qualifications justify promotion, an individual may be raised in status to Assistant Technical Officer: in addition to the higher salary grading, this opens the door to a man taking part in minor investigations, under supervision. An exceptional individual would be given correspondingly greater opportunity to take part in such investigations and in the running of the laboratory. We find that much depends on the quality of the individual himself; for some, no amount of careful training will succeed in producing a good operator in micro-analysis, whereas others have a flair for the techniques involved and rapidly learn to produce accurate results, month in, month out, without a great amount of supervision.

The investigation and development of new or modified micro and/or semi-micro analytical methods is usually allocated to a qualified chemist normally employed in other sections of the department on analytical research problems. This is done because the chemist in charge of a large and busy laboratory may not be able to apply himself properly to such problems owing to the great number of administrative details which constantly require his attention. The investigation proceeds, however, with very close collaboration between the chemist in charge of the micro-analytical laboratory and the chemist carrying out the investigation[1], so that the maximum benefit is gained from the experience of both persons in their specialised fields; thus, the chemist in charge may advise as to what would or would not be practicable under pressing routine circumstances, using junior assistants. Furthermore, in a large industrial concern, there are available resources which may enable a problem to be studied on more fundamental lines than is perhaps normal in the development of micro or semi-micro techniques. Let me quote just one example—during an investigation on lead dioxide[2] used for absorbing

nitrogen oxides in carbon and hydrogen determinations, electron microscope photographs were made for the examination of primary particle size of the lead dioxide. These proved to be most valuable in the elucidation of the problem as to why various batches of lead dioxide exhibit such different behaviour in carbon and hydrogen trains.

It might be thought that all micro-methods for the determination of the common elements, in particular carbon and hydrogen, *Dumas* Nitrogen and the halogens, are now so thoroughly established that no research into new and improved methods is necessary. That this is not the case is indicated by the constant stream of new publications in this field. Our experience, based on the analysis of samples of a most wide variety and degree of complexity, is that there is always some room for improvement in all the methods. In particular, our aim is to provide such full working instructions (including the preparation of "tricky" reagents, such as the lead dioxide I mentioned before) that the work can be carried out reliably by a trained technician rather than by a "craftsman" relying only on his own past experience. Micro-analytical methods have developed in the last 25 years too much as an "art" rather than a science: in many publications, details are very inadequate, probably mainly because authors have not appreciated the significance of factors beyond their normal experience and training. Some of the literature, by recent authors of some standing, is even contradictory and confusing. New compounds which are difficult to analyse are frequently being encountered: much work is still required to make micro-analytical methods universally applicable, and to put them on a proper scientific basis.

**Summary.**

The training of assistants and the type of work required in the micro-analytical laboratory of a large industrial organisation are described and discussed.

**Zusammenfassung.**

Die Ausbildung von Laboranten für das mikroanalytische Laboratorium eines großen Industriebetriebes und die Art der dort zu leistenden Arbeit werden beschrieben und diskutiert.

**Résumé.**

On décrit et discute la formation des assistants et la nature des travaux nécessaires dans un laboratoire de microanalyse d'une organisation industrielle importante.

**Literatur.**

[1] *F. R. Cropper, R. H. Reed* and *R. Rothwell,* Microchim. Acta [Wien] **1954**, 223.

[2] *F. R. Cropper,* Microchim. Acta [Wien] **1954**, 25.

Contribution from the Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

# On the Determination of Alkoxy Groups.

By

**Wolfgang Kirsten** and **Sara Ehrlich-Rogozinsky***.

With 5 Figures.

*(Received January 27, 1955.)*

The *Zeisel*[1,2] method for the determination of alkoxy groups is widely used for structure determinations of unknown compounds and for the assay of known chemical products. Despite its very great accuracy in the determination of many known compounds such as vanillin, trouble is often reported with this method when other compounds are analysed.

The methods for scrubbing the resulting alkyl iodide have been very fully investigated[3–6]. For the absorption and titration, the procedure described by *Vieböck* and *Brecher*[7], which uses absorption in a solution of bromine in acetic acid containing 10% potassium acetate and titration of the iodate formed, appears to be the fastest, most reliable and most accurate procedure.

The most outstanding trouble encountered in the method seems to be the difficulty of obtaining complete reaction of the compound with the hydriodic acid. The incompleteness can be caused by volatility of the sample or a breakdown product of it. Methods of avoiding such losses have been reported[8–12]. Also the insolubility of many organic compounds in hydriodic acid, makes it difficult to obtain complete reaction. The addition of small amounts of organic solvents has been recommended[13–15] and used by most later authors. However, frequently the sample, after dissolution in the organic solvent is immediately precipitated again on addition of the hydriodic acid. The addition of a large amount of organic solvent would normally keep the compound in solution, but it decreases the concentration of hydriodic acid and

* Present address: Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

thus increases the risk of losses by volatilisation[12]. This is avoided in the procedure given by *Kolka* and *Vogt*[10]. Compare also *Mayer*[16].

A further trouble occurs when the sample contains large amounts of oxidizing agents. In this case large amounts of hydriodic acid are oxidized to free iodine causing incomplete formation of alkyl iodide and trouble with the scrubbing of the gases since iodine is rather difficult to absorb. This can be avoided by the addition of phosphorus[17] or hypophosphorous acid[18].

The purpose of the present work was to try to combine the advantages of the different reported procedures in order to obtain a fast, accurate and reliable method for the determination of alkoxy groups.

The bomb procedures reported seemed to have the advantage of avoiding completely any losses by volatilisation, of allowing a wide variation of the reaction time and temperature and of allowing the reaction of a whole series of compounds to be carried out at the same time, which should make the procedure fast. It appeared also, that the dilution of hydriodic acid caused by the presence of a large amount of organic solvent[12] should do little harm when the analysis is carried out in a bomb. Also, as the alkyl iodides are soluble in the solvent, the use of the solvent should lower the gas-pressure inside the bomb and make it possible to use a glass tube with a ground joint instead of a sealed glass tube, thus making the procedure much more convenient. Phenol[15,16] appears to be the best solvent for most organic compounds. The addition of a small amount of propionic acid makes it miscible with the hydriodic acid and allows the preparation of a reaction mixture which can be pipetted in directly. The addition of red phosphorus prevents the formation of free iodine and also secures complete reaction in the presence of large amounts of oxidizing agents. The following method was tried:

*Apparatus:*

The apparatus used is shown in Fig. 1, 2 and 5.

*Reagents.*

Reaction mixture: 2 g red phosphorus, 60 g phenol, 100 g hydriodic acid, spec. gr. 1.70, and 5 ml propionic acid were refluxed for 30 minutes in a slow stream of nitrogen. The water flow in the condenser was then turned off and the heat was decreased so that only gentle boiling resulted. This was allowed to continue for 15 minutes. The hot solution was then poured into a Pyrex bottle with a male ground joint on the neck and closed with a female joint cap lubricated with silicone grease. The mixture is stable, gives no blanks and is homogeneous at room temperature. In places with low room temperatures the addition of somewhat more propionic acid will retain it homogeneous at lower temperatures.

Alkoxyl-free silicone grease: 100 g D. C. high vacuum silicone grease is suspended in 200 ml petroleum ether. 100 g hydriodic acid, spec. gr. 1.96, is added and the mixture is strongly agitated for three hours. It is then heated for 10 hours in a boiling water bath. The petroleum ether

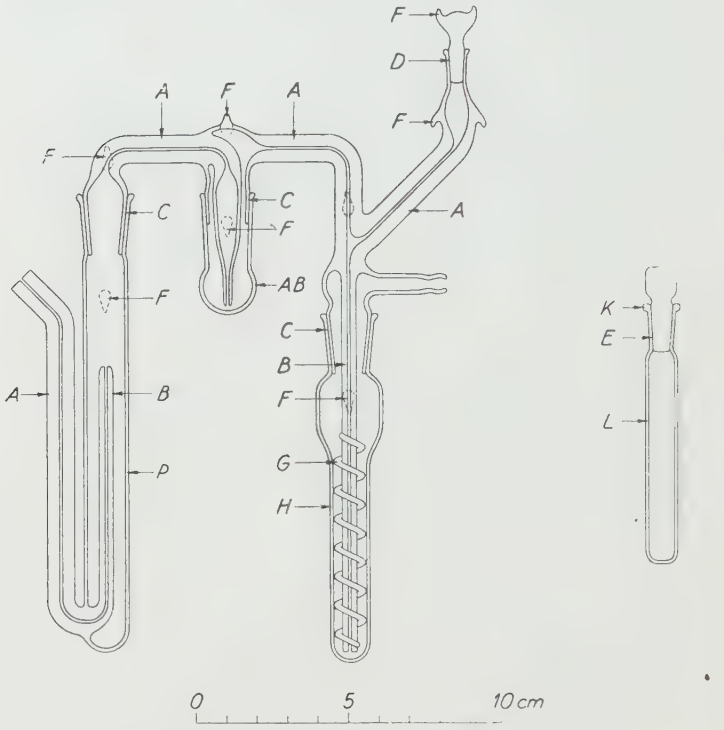



Fig. 1. Distilling Unit.
*A* Capillary, inner diameter 1 mm, outer 8–10 mm. *B* Capillary, diameter 1 mm, outer 4–5 mm. *C* Tapered standard joint, widest diameter 15 mm. *D* Tapered standard joint, widest diameter 5 mm. *E* Tapered standard joint, widest diameter 7.5 mm. *F* Horns of glass to hold springs. *G* Glass worm, diameter 1.5–2 mm. *H* Absorption tube, fitting tightly upon glass worm *G*. *K* Thick ring at end of joint *E*. *L* Reaction tube. *AB* Ground joint cap on joint *C*. *P* Distilling flask.

is thus driven off together with all alkyl iodide. The remaining grease is washed very thoroughly with 10% potassium iodide solution and then with water. It is then dried at 120° C. It should have the same colour as before the treatment.*

Potassium bicarbonate: 15 g $KHCO_3$ in 50 ml of water.

Acetic acid-acetate: 10 g of potassium acetate are dissolved in 100 ml glacial acetic acid.

* Later experience showed that most commercially available grades of silicone grease can be used without treatment.

Sodium acetate: 40 g $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ are dissolved in water and diluted to 100 ml.

Formic acid: 99–100%.

Potassium iodide: 20 g potassium iodide and one pellet of potassium hydroxide are dissolved in 200 ml of water. The solution is kept in a dark bottle.

Starch solution: According to *Kolthoff* and *Sandell*[19].

### Procedure.

The sample was placed into tube *L*. Fig. 1 and 2. When diethylether was analyzed it was weighed out in a sealed capillary which was placed in the tube with the tip down. 2 ml of the reaction mixture were added

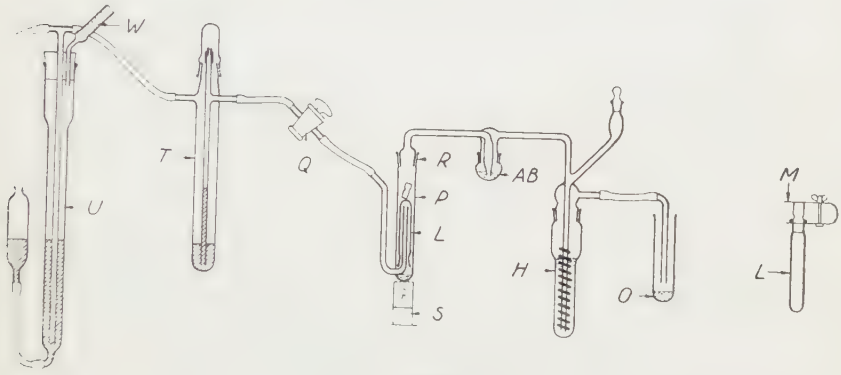



Fig. 2. Distilling train.

*L* Reaction tube. *M* Clamp of elastic brass to hold the stopper in tube *L*. *O* Sodium acetate—formic acid mixture. *P* Distilling flask. *Q* Stopcock. *R* Joint for distilling flask. *S* Microburner. *T* Flowmeter. *U* Pressure Regulator. *W* Drying tube with iodine adsorbed on carbon. *AB* Washer with potassium bicarbonate.

and the tip of the capillary was broken by pressing the capillary down with a glass rod. The tube was closed with the stopper, which had been slightly lubricated with the silicone grease. The stopper was fixed with clamp *M* and the tube was placed into a boiling water bath for 30 minutes. It was cooled under the water tap. The absorption tube of the distilling apparatus was charged with 5 ml of acetic acid-acetate and 10 drops of bromine, and the scrubber with 1 ml of sodium bicarbonate. The distillation flask *P* was connected to stopcock *Q* which was closed. Joint *R* of the distilling apparatus was lubricated with one drop of water. Tube *L* was quickly opened and introduced into flask *P* as seen in the figure, followed by the stopper, and flask *P* was immediately attached to joint *R*. Stopcock *Q* was now opened, burner *S* was kindled and the solution kept boiling gently during 15 minutes. The absorption tube was then taken from the apparatus, inlet tube *B* was washed with water, and the

contents of the tube and the wash water were transferred into a 100-ml Erlenmeyer flask. 2 ml of sodium acetate were added followed by 10 drops of formic acid and after vigorous shaking and an interval of 2 minutes 3 ml of potassium iodide were added, and the solution was titrated with sodium thiosulphate, 2 ml of starch solution being added near the endpoint.

Four analyses were first carried out by this procedure, except that 5 ml of water were added to the distilling flask in order to decrease

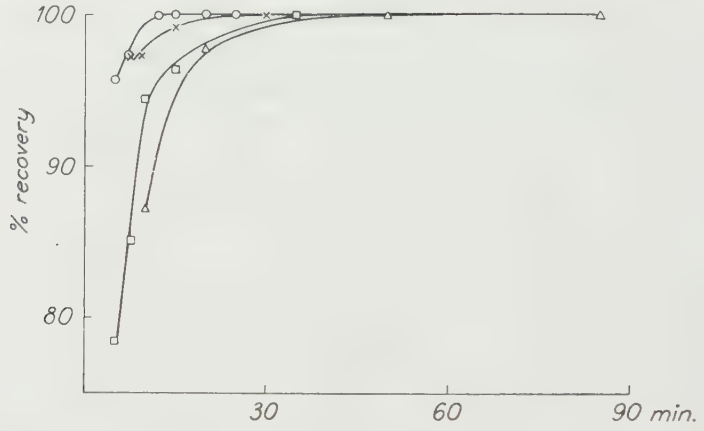



Fig. 3. Distillation Time — Recovery Curves for Different Flow Rates of Nitrogen.
△——△——△ = 2 ml/min,
□——□——□ = 4 ml/min,
×——×——× = 12 ml/min.
○——○——○ = 25 ml/min.

the solubility of the alkyl iodide in the mixture, thus allowing a faster distillation. The following results were obtained:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Diethyl ether, | found | 20.9%, | calculated | 21.6% |
| ,, ,, , | ,, | 22.0%, | ,, | 21.6% |
| Vanillin, | ,, | 17.9%, | ,, | 20.4% |
| ,, , | ,, | 17.3%, | ,, | 20.4% |

The determinations with vanillin were then repeated in the same manner but no water was added. The results were 20.6% and 20.3%. It therefore appears that the addition of water before the distillation had no influence upon the results of the ethoxyl determination but affected the results of the methoxyl determination. This was probably caused by the fact that the methyl iodide, which is somewhat soluble in water, is partially hydrolyzed in the aqueous acid solution, while the water-insoluble ethyl iodide is not. The addition of water should, therefore, be avoided unless it is required in order to indicate whether the compound contains methoxy or ethoxy groups.

In order to standardize the distillation procedure, blank determinations were first carried out with different flow rates of nitrogen for a period of twenty minutes. With flow rates between 3 and 25 ml/min the blanks varied between 0.01 and 0.03 ml of 0.05 N sodium thiosulphate, and they seemed to be independant of the flow rate. In order to determine the interdependance of the rate of the gas flow and the necessary distillation

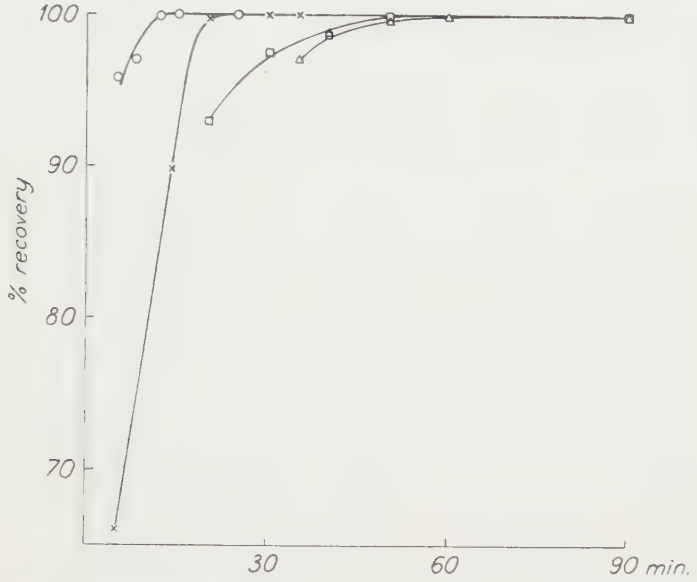



Fig. 4. Distillation Time — Recovery Curves for Different Alkoxy Groups.
Nitrogen Flow rate = 25 ml/min,
○———○———○ = Methoxy Group,
×———×———× = Ethoxy Group,
□———□———□ = n-Propoxy Group,
△———△———△ = n-Butoxy Group.

time, samples of vanillin were distilled with different gas flow rates for different times. The distillation curves obtained are given in Fig. 3. A flow rate of 25 ml min was chosen for the subsequent work. In order to determine the necessary distillation times for the different alkyl iodides the determinations shown in Fig. 4 were run with vanillin, phenacetin, n-propanol and n-butanol as test samples. The necessary distillation time for methyl iodide is 12 minutes, for ethyl iodide 22 minutes, for propyl iodide 50 minutes and for butyl iodide 60 minutes. In order to be on the safe side the time chosen for methyl iodide was 18 minutes and that for ethyl iodide 30 minutes. In later work it was found that also these times were not quite sufficient when semimicro samples containing very large amounts of alkoxy groups were distilled. In these cases a somewhat longer distillation time was used. The times used for

the different samples are given in Table I. For the distillation of the propyl iodide and the butyl iodide it was found more convenient to immerse the scrubber into a beaker with hot water after 20 minutes distillation time and to continue the distillation for a further 15 minutes. This gave complete recovery.

Table I. Determinations of Methoxy and Ethoxy Groups.

| Nr. | Compound | Weight of Sample mg | 0.05 N $Na_2S_2O_3$ Consumed ml | % $OCH_3$ Found | % $OCH_3$ Calcd. | Distillation Time Min. | Deviation % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Vanillin | 13.287 | 10.55 | 20.5 | 20.4 | 25 | + 0.1 |
| 2 | Vanillin | 6.418 | 5.08 | 20.5 | 20.4 | 18 | + 0.1 |
| 3 | Vanillin | 3.355 | 2.65 | 20.4 | 20.4 | 18 | 0.0 |
| 4 | Phenacetin | 14.076 | 9.29 | 24.8 | 25.1 | 30 | — 0.3 |
| 5 | Phenacetin | 6.491 | 4.31 | 24.9 | 25.1 | 30 | — 0.2 |
| 6 | Phenacetin | 3.041 | 2.04 | 25.2 | 25.1 | 30 | + 0.1 |
| 7 | p-Methoxy-cinnamic acid | 15.745 | 10.57 | 17.4 | 17.4 | 25 | 0.0 |
| 8 | p-Methoxy-cinnamic acid | 5.807 | 3.91 | 17.4 | 17.4 | 18 | 0.0 |
| 9 | p-Methoxy-cinnamic acid | 3.826 | 2.59 | 17.5 | 17.4 | 18 | + 0.1 |
| 10 | Methyl-α-glucoside* | 9.959 | 6.20 | 16.1 | 15.8 | 18 | + 0.3 |
| 11 | Methyl-α-glucoside* | 9.850 | 6.13 | 16.1 | 15.8 | 18 | + 0.3 |
| 12 | Methyl-α-glucoside* | 5.710 | 3.55 | 16.1 | 15.8 | 18 | + 0.3 |
| 13 | Methyl-α-mannoside* | 9.225 | 5.66 | 15.9 | 15.8 | 18 | + 0.1 |
| 14 | Methyl-α-mannoside* | 9.440 | 5.83 | 16.0 | 15.8 | 18 | + 0.2 |
| 15 | Methyl-α-mannoside* | 5.078 | 3.12 | 15.9 | 15.8 | 18 | + 0.1 |
| 16 | Methyl-β-galactoside* | 7.198 | 4.49 | 16.1 | 15.8 | 18 | + 0.3 |
| 17 | Methyl-β-galactoside* | 6.237 | 3.88 | 16.1 | 15.8 | 18 | + 0.3 |
| 18 | Methyl-β-galactoside* | 3.567 | 2.21 | 16.0 | 15.8 | 18 | + 0.2 |
| 19 | Ethyl-β-glucoside tetra-acetate* | 6.773 | 2.25 | 12.5 | 11.9 | 30 | + 0.6 |
| 20 | Ethyl-β-glucoside tetra-acetate* | 3.937 | 1.29 | 12.3 | 11.9 | 30 | + 0.4 |
| 21 | Ethyl-β-glucoside tetra-acetate* | 12.680 | 4.17 | 12.3 | 11.9 | 30 | + 0.4 |
| 22 | Ethyl-α-glucoside tetra-acetate* | 15.248 | 4.88 | 12.0 | 11.9 | 30 | + 0.1 |
| 23 | Ethyl-α-glucoside tetra-acetate* | 5.998 | 1.94 | 12.1 | 11.9 | 30 | + 0.2 |
| 24 | Ethyl-α-glucoside tetra-acetate* | 2.101 | 0.68 | 12.2 | 11.9 | 30 | + 0.3 |
| 25 | Dimethoxy triphenylene dioxide+ | 5.952 | 3.56 | 15.5 | 19.5 | 30 | — 4.0 |
| 26 | Dimethoxy triphenylene dioxide+ | 5.003 | 3.74 | 19.3 | 19.5 | 18 | — 0.2 |
| 27 | Dimethoxy triphenylene dioxide+ | 5.685 | 4.24 | 19.3 | 19.5 | 18 | — 0.2 |

In analyses 26 and 27 the reaction time in the boiling water bath was $2^1/_2$ hours.

The compounds marked * were kindly placed at our disposal by Dr. *B. Lindberg*, Institute of Organic Chemistry, Tekniska Högskolan, Stockholm, and the sample marked + by Prof. *H. Erdtman* from the same institute. The latter compound had been analysed before by Schoeller, Berlin and concerning the analysis it is reported[20]: "The methoxyl estimation was extremely difficult; both macro and micro-Zeisel estimations gave negative results. The analysis was ultimately successful in the micromethylimide apparatus, but even after boiling the hydriodic acid for 1 hour not even traces of silver iodide were obtained. At a temperature of about 300°, however, silver iodide was precipitated when the acid had been distilled. A second distillation was negative (found MeO, 18.1%, 19.0%; $C_{18}H_8O_2(OMe)_2$ requires MeO, 19.5%".

As seen from the table the present procedure gave low results with the ordinary 30 minutes reaction time but good results after a reaction time of two and a half hours.

A series of analyses was now carried out with different methoxy and ethoxy compounds. The analyses are given in Table I. Analyses 25 and 26 show that substances which are very difficult to analyse with the older procedures[1,2] also give good results with the present method.

Some analyses were then carried out with volatile compounds. The samples were weighed in sealed capillaries, the capillaries were placed in the reaction vessels with the tip down. The reaction mixture was added and the tips of the capillaries were broken by pressing the capillaries downward with a glass rod. The stopper was immediately inserted and the samples were treated as described for the solid samples. The results of the analyses are given in Table II.

Table II. Analysis of Volatile Compounds.

| Nr. | Substance | Weight of Sample mg | 0.05 N Thio-sulphate Consumed ml | Alkoxyl Found % | Alkoxyl Calcd. % | Deviation % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Methyl alcohol, purified, dry ... | 9.243 | 34.57 | 96.7 | 96.9 | — 0.2 |
| 2 | Methyl alcohol, purified, dry ... | 5.318 | 19.79 | 96.2 | 96.9 | — 0.6 |
| 3 | Methyl alcohol, purified, dry ... | 4.425 | 16.47 | 96.3 | 96.9 | — 0.6 |
| 4 | Ethyl alcohol, 0.5% water ..... | 7.458 | 19.44 | 97.9 | 97.3 | + 0.6 |
| 5 | Ethyl alcohol, 0.5% water ..... | 5.325 | 13.68 | 96.5 | 97.3 | — 0.8 |
| 6 | Ethyl alcohol, 0.5% water ..... | 5.082 | 12.98 | 95.9 | 97.3 | — 1.4 |
| 7 | Ethyl alcohol, 0.5% water ..... | 7.581 | 19.50 | 96.6 | 97.3 | — 0.7 |
| 8 | Ethyl alcohol, 0.5% water ..... | 6.178 | 16.08 | 97.7 | 97.3 | + 0.4 |
| 9 | Diethyl ether, purified, dry .... | 7.208 | 23.14 | 120.5 | 121.6 | — 1.1 |
| 10 | Diethyl ether, purified, dry .... | 3.111 | 10.04 | 121.2 | 121.6 | — 0.4 |
| 11 | Diethyl ether, purified, dry .... | 5.380 | 17.37 | 121.2 | 121.6 | — 0.4 |

A series of determinations on propoxy and butoxy compounds was then carried out. In this case some difficulties were encountered with liquids having a boiling point slightly below or above 100° C. The liquids

remained in the broken capillary and did not react with the reagent. This could be overcome by melting a crystal of ammonium carbonate in the wide end of the capillary. The ammonium carbonate decomposed on heating and expelled the liquid. A still better solution was recommended to the authors by *Grunbaum*[21]. Two or three glass beads were introduced into the tube and it was stoppered, the capillary not being broken. The end of the tube was then held against a rubber stopper which was cut square and fixed on the rotating axis of a motor[22]. The strong vibration of the tube caused the glass beads to crush the capillary into fine powder. A series of determinations in which this method was used for the liquid samples is given in Table III. All results are quite satisfactory except those for the isopropyl compound which gave even lower results after

Table III. Determination of Propoxyl and Butoxyl Groups.

| Nr. | Substance | Weight of Sample mg | 0.05 N Thio-sulphate Consumed ml | Alkoxyl Found % | Alkoxyl Calcd. % | Deviation % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | n-Propyl-β-glucoside tetra-acetate* | 15.074 | 4.70 | 15.4 | 15.0 | + 0.4 |
| 2 | n-Propyl-β-glucoside tetra-acetate* | 6.416 | 2.01 | 15.4 | 15.0 | + 0.4 |
| 3 | n-Propyl-β-glucoside tetra-acetate* | 4.434 | 1.38 | 15.3 | 15.0 | + 0.3 |
| 4 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 15.284 | 4.14 | 13.3 | 15.0 | — 1.7 |
| 5 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 5.718 | 1.52 | 13.1 | 15 0 | — 1.9 |
| 6 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 2.627 | 0.725 | 13.6 | 15.0 | — 1.4 |
| 7 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 7.859 | 1.80 | 11.3 | 15.0 | — 3.7 |
| 8 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 12.333 | 2.94 | 11.7 | 15.0 | — 3.3 |
| 9 | Isopropyl-β-glucoside tetra-acetate* | 4.880 | 1.17 | 11.7 | 15.0 | — 3.3 |
| 10 | n-Butyl-β-glucoside tetraacetate* | 13.857 | 4.15 | 18.2 | 18.0 | + 0.2 |
| 11 | n-Butyl-β-glucoside tetraacetate* | 6.644 | 1.98 | 18.2 | 18.0 | + 0.2 |
| 12 | n-Butyl-β-glucoside tetraacetate* | 3.580 | 1.07 | 18.2 | 18.0 | + 0.2 |
| 13 | n-Butylalcohol | 6.797 | 10.91 | 97.8 | 98.6 | — 0.8 |
| 14 | n-Butylalcohol | 5.431 | 8.76 | 98.3 | 98.6 | — 0.3 |
| 15 | n-Butylalcohol | 3.948 | 6.41 | 98.9 | 98.6 | + 0.3 |

The compounds marked * were kindly placed at our disposal by Dr. *B. Lindberg*, Institute of Organic Chemistry, Tekniska Högskolan, Stockholm. In analyses 7, 8 and 9 the samples were immersed in the boiling water bath for two and a half hours instead of the usual thirty minutes.

2 hours immersion in the water bath than after the ordinary 30 minutes. The cause of this behaviour has not been further investigated. It appears probable, however, that it has to be sought in the steric hindrance from the two methyl groups.

Difficulties have been reported in obtaining complete recoveries of alkyl iodide, especially methyl iodide in the analysis of sulphur containing samples such as lignin from sulphite waste liquor[4,23,24]. *Gran*[4] considers that the troubles are caused by some interaction between sulphur compounds and alkyl iodide in the absorption solution. It appears more probable to the authors that this interaction happens before the gases reach the absorber, as stated by *Meyer*[28]. Compare also[3,5,6].

As no free iodine is formed in the reactions in the procedure described above, and as the traces of constant boiling hydriodic acid which leave the distilling flask are easy to absorb, a much smaller washer could be used, which gives reason to expect a much smaller error from this source. As hydriodic acid can also easily be absorbed in an aqueous acid solution in which hydrogen sulphide is not absorbed, it might be possible to diminish the error further by replacing the potassium bicarbonate scrubbing solution with a 1% solution of acetic acid in water. A series of analyses carried out with both kinds of scrubbing solutions is given in Table IV.

Table IV. Analyses of Samples Containing Sulphate.

| Nr. | Compound | Scrubbing Liquid | Weight of Sample mg | Potassium Sulphate Added mg | 0.05 N $Na_2S_2O_3$ Consumed ml | % $OCH_3$ Found | % $OCH_3$ Calcd. | Deviation % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Vanillin ..... | $KHCO_3$ | 10.204 | 0.0 | 8.07 | 20.5 | 20.4 | + 0.1 |
| 2 | Vanillin ..... | $KHCO_3$ | 9.987 | 5.3 | 7.77 | 20.1 | 20.4 | — 0.3 |
| 3 | Vanillin ..... | $KHCO_3$ | 9.614 | 15.0 | 7.41 | 19.9 | 20.4 | — 0.5 |
| 4 | Vanillin ..... | $KHCO_3$ | 14.312 | 25.0 | 10.40 | 18.8 | 20.4 | — 1.6 |
| 5 | Vanillin ..... | HAc | 8.266 | 0.0 | 6.52 | 20.4 | 20.4 | 0.0 |
| 6 | Vanillin ..... | HAc | 12.753 | 5.4 | 9.98 | 20.3 | 20.4 | — 0.1 |
| 7 | Vanillin ..... | HAc | 10.341 | 14.3 | 8.06 | 20.2 | 20.4 | — 0.2 |
| 8 | Vanillin ..... | HAc | 9.871 | 24.9 | 7.61 | 20.0 | 20.4 | — 0.4 |

## Discussion.

On inspecting the results obtained by the method it appears that there is a general tendency for the deviations obtained for the same compound to have about the same order of magnitude and the same sign. Though the possibility that the compounds might not have been quite pure cannot be completely excluded it appears probable that structure and composition of the compound have some influence upon the results. Compare also *Clark*[25], *Araki* and *Hasi*[26], and *Huang* and

*Morsingh*[27]. Analyses 4–9, Table III might indicate that isopropoxy compounds cannot be satisfactorily determined. One compound (+, Table I) did not give complete recovery after the reaction time of 30 minutes

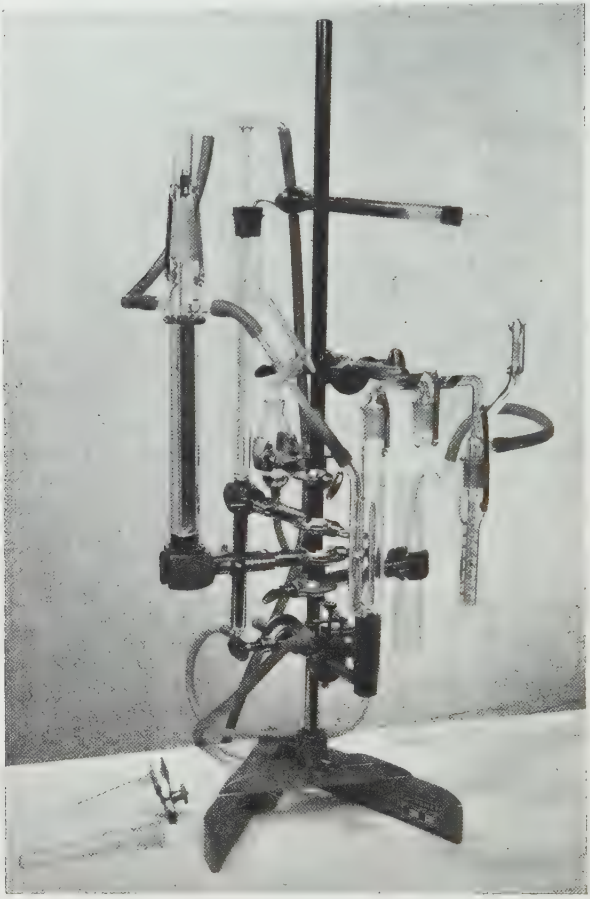


Fig. 5. Apparatus for Determination of Alkoxy Groups.

The glass worm on the gas inlet tube of the absorption apparatus can be removed, and the tube shown on the table can be used as absorption tube, in case it is desirable to use a very small amount of absorbent. The apparatus is available from Nicroma, Klara Västra Kyrkogata 7, Stockholm.

but needed a longer heating time. As this compound could not be analysed at all by the older procedure[1,2], the present method appears to be a decided improvement. For the analysis of quite unknown compounds it might be a suitable procedure to carry out duplicate determinations using different heating times. If the duplicates do not agree with each

other this would indicate that the sample does not react in the ordinary manner.

The accuracy and reliability of the present procedure and the possibility of heating a large number of samples at the same time, which enables an operator to carry out a large number of analyses a day, especially when two or more units are used for the distillation, should make this procedure useful not only for research purposes but also for assaying work in industrial analysis.

**Acknowledgement.**

The authors are very much indebted to Prof. *E. Stenhagen* for his interest in the work. The work was made possible by a grant from the Swedish Medical Research Council to *W. Kirsten*.

**Summary.**

An improved procedure for the determination of alkoxy groups is described. The sample is treated with a reaction mixture which contains large amounts of organic solvent in a glass-stoppered tube. After reaction is complete the tube with contents is transferred to a distilling apparatus and the alkyl iodide is distilled off. The method gives good results with very volatile compounds, with highly insoluble compounds, with samples containing large amounts of oxidizing agents, and with samples containing sulphur compounds. Since many samples can be treated at the same time one operator can carry out a very large number of analyses in a day, especially if two or more distilling units are used.

**Zusammenfassung.**

Eine verbesserte Methode für die Bestimmung von Alkoxylgruppen wird beschrieben. Die Substanz wird mit einer Reaktionsmischung, die eine große Menge organisches Lösungsmittel enthält, in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Rohr zur Reaktion gebracht. Nach deren Beendigung wird das Rohr samt Inhalt in den Destillationsapparat gebracht und das Alkyljodid abdestilliert. Die Methode gibt gute Resultate auch mit sehr flüchtigen und sehr schwer löslichen Substanzen, mit Substanzen, die große Mengen Oxydationsmittel enthalten, und mit schwefelhaltigen Substanzen. Da viele Proben gleichzeitig analysiert werden können, kann ein Analytiker eine große Anzahl Analysen täglich ausführen, besonders wenn zwei oder mehrere Destillationsapparate benützt werden.

**Résumé.**

On décrit un procédé perfectionné pour la détermination des groupes alkoxy. L'échantillon est traité avec un mélange réactif contenant une forte proportion de solvant organique dans un tube avec robinet de verre. Quand la réaction est complète, le tube et son contenu sont placés dans un appareil à distiller; on distille alors l'iodure d'alkyle. La méthode donne de très bons

résultats avec des composés très volatils, des corps très peu solubles, avec des échantillons contenant une forte proportion de produits oxydants et avec des échantillons contenant du soufre. Puisque plusieurs échantillons peuvent être traités simultanément un seul opérateur peut effectuer un grand nombre d'analyses dans une journée, surtout si l'on emploie deux ou plusieurs appareils à distiller.

## Literature Cited.

[1] *S. Zeisel*, Mh. Chem. **6**, 989 (1885).
[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., p. 198. Berlin: J. Springer. 1930.
[3] *E. P. White*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 207 (1944).
[4] *G. Gran*, Svensk Papperstidning **55**, 287 (1952).
[5] *F. Franzen*, *W. Hegemann* and *W. Disse*, Mikrochem. **39**, 277 (1952).
[6] *F. Franzen*, *W. Disse* and *K. Eysell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 45.
[7] *F. Vieböck* and *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).
[8] *S. Zeisel*, Mh. Chem. **7**, 406 (1886).
[9] *M. Furter*, Helv. Chim. Acta **21**, 1151 (1938).
[10] *A. G. Kolka* and *R. R. Vogt*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1464 (1939).
[11] *D. O. Hoffman* and *M. L. Wolfrom*, Analyt. Chemistry **19**, 225 (1947).
[12] *Al Steyermark*, Analyt. Chemistry **20**, 368 (1948).
[13] *J. Herzog*, Mh. Chem. **9**, 544 (1898).
[14] *A. Baeyer* and *V. Villiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1199 (1902).
[15] *F. Weishut*, Mh. Chem. **33**, 1165 (1912).
[16] *W. Mayer*, Z. analyt. Chem. **141**, 345 (1954).
[17] *R. Benedikt* and *M. Bamberger*, Mh. Chem. **12**, 1 (1891).
[18] *E. P. Clark*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 677 (1938).
[19] *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. p. 588, New York: Macmillan. 1941.
[20] *H. Erdtman*, Proc. Roy. Soc. London A **143**, 234 (1933).
[21] *B. W. Grunbaum*, Univ. of California, Berkeley **4**, Cal., Private communication.
[22] *F. L. Schaffer*, *J. Fong* and *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **25**, 343 (1953).
[23] *B. Abrahamsson*, *B. D. Lindgren* and *E. Hägglund*, Svensk Papperstidning **51**, 471 (1948).
[24] *F. H. Yorston* and *A. H. Pichette*, Pulp and Paper Mag. Canada **50**, Nr. 12, 114 (1949).
[25] *E. P. Clark*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1479 (1929).
[26] *T. Araki* and *Y. Hasi*, J. Chem. Soc. Japan **61**, 99 (1940).
[27] *R. L. Huang* and *F. Morsingh*, Analyt. Chemistry **24**, 1359 (1952).
[28] *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. 5th edition. Berlin: J. Springer. 1931. p. 494.

Laboratories of Analytical Chemistry, University of Salamanca, Spain.

# A New Test for Uranyl Ions Based on Its Redox Properties.

By

**F. Lucena-Conde** und **L. Prat.**

*(Received January 27, 1955.)*

In spite of the great interest in uranium there is no good chemical test available. For this reason the tests recommended in the Reports of the International Union of Chemistry use oxine and ferrocyanide in spite of the small selectivity of these reagents[1]. In a search for a new test we have investigated the redox properties of uranium. Uranyl ion is easily reduced to $U^{+4}$ which can reduce the $Fe^{+3}$ ion to $Fe^{+2}$. The latter can be detected with 1,10-phenanthroline. Similar tests have been described by *West* and *Conrad* for molybdenum[2], by *Feigl* for tin and vanadium[3] and by one of the present authors for mercurous ion[4].

## *Mechanism of the Reaction.*

The uranyl ion is treated with an excess of liquid zinc amalgam or metallic aluminium, and the uranous (IV) produced [possibly together with U (III)] is oxidised by an excess of ferric salt. The ferrous ion produced is detected in the usual way with 1,10-phenanthroline or dimethylglyoxime, the excess of ferric salt being masked by ammonium fluoride.

Liquid amalgam as reducing agent is better and cleaner than any metal since the reduced solution is easier to separate by decantation. Filtration is thus avoided.

## *Sensitivity and Selectivity.*

$pD = 4.7$. For a value $pD = 4.8$ the colour is perceptible but very faint.

In a 100 : 1 proportion Ag, Tl, Cd, Sb, As, Bi, Ni, Mn, Al, La, Ce, Er, Th, Zr, Zn, Pb, Hg, alkaline earth metal and alkali metal ions do not interfere.

The ions $Cu^{+2}$ and $Co^{+2}$ in a 10 : 1 proportion reduce the sensitivity to $pD = 3.0$.

The ions $Fe^{+3}$, $Fe^{+2}$, $Cr^{+3}$, $Sn^{+2}$, $MoO_4^{-2}$, $VO_3^{-}$, $WO_4^{-2}$ and $Ti^{+4}$ give a similar reaction and therefore interfere.

*Experimental.*

The following solutions are required:

Zinc liquid amalgam (prepared by dissolving 6 g of pure zinc in 100 g of metallic mercury, heating under dilute sulphuric acid), or aluminium powder.

Hydrochloric acid, 2 N.

Ammonium fluoride, 5%.

Saturated solution of sodium acetate.

Saturated solution of 1,10-phenanthroline in water.

Ferric chloride 1% (free from ferrous ion).

*Procedure.*

Place 1 ml of the slightly acid solution to be analysed in a test tube, add 0.5 ml of liquid amalgam (or some aluminium powder) and stir. Remove 2 drops of the solution with a pipette (or filter if aluminium is employed) and place it on a spot plate. Add one drop of ferric chloride, one drop ammonium fluoride, and sodium acetate to adjust the $p_H$, and one drop of 1,10-phenanthroline. The usual red colour of ferrous-1,10-phenanthroline indicates the presence of uranyl ion.

*Enhancement of Selectivity in the Presence of Thorium.*

The test as above indicated is not too selective since other reducing ions give the same reaction, but becomes practically specific if the uranium (IV) ion is separated as fluoride using thorium fluoride as collector.

*Mechanism of the Reaction.*

The uranyl ion is reduced to $U^{4+}$, some thorium salt and ammonium fluoride are added and a precipitate ($UF_4 + ThF_4$) is obtained. This precipitate is centrifuged, achieving separation from other reducing substances. The precipitate is treated with ferric salt, and uranium fluoride dissolves instantaneously. Ferrous ion is detected as before.

*Sensitivity and Selectivity.*

$pD = 4.7$ as above.

In a 10 : 1 proportion the $MoO_4^{-2}$, $VO_3^{-}$, $Ti^{+4}$, $WO_4^{-2}$ ions, reduce the sensitivity to $pD = 3.0$.

In a 100 : 1 proportion none of the other ions mentioned (including $Fe^{+2}$, $Fe^{+3}$, $Cr^{+3}$, $Sn^{+2}$) interfere.

*Experimental.*

In addition to the above-mentioned solutions thorium nitrate, 1%, is also used.

*Procedure.*

Place 1 ml of the slightly acid solution to be analysed in a test tube, add 0.5 ml of liquid Zn amalgam and stir. Separate the solution, add one drop of thorium nitrate and one drop of ammonium fluoride 5%. Centrifuge and wash the precipitate with water containing some ammonium fluoride. Add 2 drops of ferric chloride, two drops of ammonium fluoride, sodium acetate and one drop of 1,10-phenanthroline. A red colour indicates uranyl ions.

**Summary.**

A new test for uranyl ions is proposed. The solution is reduced with liquid zinc amalgam or metallic aluminium. A drop of the reduced solution is treated with excess of ferric iron, and the ferrous ions produced are detected with 1,10-phenanthroline. The test can be improved if the reduced solution is treated with thorium nitrate and ammonium fluoride. The precipitate, with which the uranium is co-precipitated, is centrifuged, washed and treated with ferric iron and 1,10-phenanthroline as before. The sensitivity is $pD = 4.7$, and few ions interfere. Only $MoO_4^{-2}$, $VO_3^-$, $Ti^{++++}$ and $WO_4^{-2}$ in a 10 : 1 proportion reduce the sensitivity to $pD = 3.0$.

**Zusammenfassung.**

Es wird eine neue Nachweisreaktion für Uranylionen vorgeschlagen. Diese werden mit flüssigem Zinkamalgam oder mit metallischem Aluminium reduziert. Ein Tropfen der reduzierten Lösung wird mit Eisen(III)ionen versetzt, die dadurch zu Eisen(II)ionen reduziert werden. Das zweiwertige Eisen wird dann mit o-Phenanthrolin nachgewiesen. Der Nachweis kann verbessert werden, wenn man die reduzierte Lösung mit Thoriumnitrat und Ammoniumfluorid versetzt. Der Niederschlag, der das mitgefällte Uran enthält, wird zentrifugiert, gewaschen und mit Eisen(III)ionen und o-Phenanthrolin behandelt. Die Empfindlichkeit $pD$ beträgt 4,7. Die meisten Ionen stören nicht. Nur $MoO_4^{--}$, $VO_3^-$, $Ti^{++++}$ und $WO_4^{--}$ vermindern bei zehnfachem Überschuß die Empfindlichkeit auf $pD = 3{,}0$.

**Résumé.**

On propose une nouvelle réaction pour les ions uranyles. La solution est réduite par l'amalgame de zinc liquide ou par l'aluminium métallique. On traite une goutte de solution réduite par un excès de sel ferrique et

les ions ferreux produits sont détectés par la 1,10-phénanthroline. L'essai est amélioré en traitant la solution réduite par le nitrate de thorium et le fluorure d'ammonium. On centrifuge le précipité, lave et traite avec les ions ferriques et la 1,10-phénanthroline comme ci-dessus. La sensibilité est $pD = 4.7$; peu d'ions interfèrent. Seuls $MoO_4^{-2}$, $VO_3^-$, $Ti^{++++}$ et $WO_4^{-2}$ dans la proportion 10 : 1 réduisent la sensibilité à $pD = 3{,}0$.

## Bibliographie.

[1] *P. E. Wenger* and *R. Duckert*, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis, 2nd Report. New York: Elsevier. 1948. — *P. E. Wenger* and *Y. Rusconi*, Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, 4ème Rapport. Paris: Soc. d'Edition d'enseignement supérieur. 1950.

[2] *P. W. West* and *L. Conrad*, Mikrochem. **35**, 443 (1950).

[3] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I. 4th Ed. New York: Elsevier. 1954. p. 107, 118.

[4] *F. Lucena-Conde*, Mikrochem. **40**, 8 (1953).

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Medizinischen Fakultät der Universität Zagreb.

# Über die quantitative Bestimmung von Quecksilber(II)ionen durch katalytische Zersetzung von Ferrocyanid.

Von

**Tomislav Pinter** und **Hedi Dresner.**

*(Eingelangt am 18. Februar 1955.)*

Schon früher hat einer von uns *(T. P.)* eine Methode für den qualitativen Nachweis kleinster Quecksilbermengen veröffentlicht[1], die auf der Zersetzung des Ferrocyanidions durch katalytische Einwirkung von Quecksilber(II)ionen in schwach saurer Lösung beruht. Die Reaktion verläuft unter homogener Katalyse nach folgender Summengleichung:

$$8\,K_4[Fe(CN)_6] - 28\,HCl - O_2 - 28\,KCl - 24\,HCN + 4\,KFe[Fe(CN)_6] + 2\,H_2O.$$

Dieses Schema läßt sich in sieben Teilreaktionen zergliedern, in deren Gleichungen auch die Quecksilber(II)ionen aufscheinen, die aber selbstverständlich in der Summengleichung nicht mehr enthalten sind. Auf der Grundlage dieser Umsetzung läßt sich noch 0.1 $\mu$g Quecksilber(II)ionen im Milliliter nachweisen.

Wir versuchten daher, auf dieser Basis auch eine Methode zur quantitativen Mikrobestimmung des Quecksilbers auszuarbeiten, und stellten uns zunächst die Aufgabe, die Bildung des kolloidal gelösten Berlinerblaus im photoelektrischen Kolorimeter quantitativ zu verfolgen und eine Eichkurve zu ermitteln. Dabei konnten wir feststellen, daß die Intensität der auftretenden Blaufärbung den vorhandenen Quecksilbermengen innerhalb des Konzentrationsbereiches von 5 bis 50 $\mu$g Hg ml proportional ist.

Unsere Messungen haben wir mit dem photoelektrischen Kolorimeter der Firma „Photovolt", Type „Lumetron 402 E", ausgeführt. Die Farbe des Berlinerblaus zeigt ein Absorptionsmaximum bei 6600 Å. Wir verwendeten daher für die Messung das entsprechende Filter. Die Angabe von *Stock*[2], daß Quecksilber(II)ionen an Glaswandungen stark adsorbiert werden, konnten wir bestätigen; deswegen müssen die verwendeten

Gefäße vor jedem Versuch mit Quecksilber zuerst mit 5%iger Natriumcarbonatlösung oder 4%iger Natronlauge und dann mit verdünnter Salpetersäure gereinigt werden.

Zur Analyse verwendet man Lösungen, die 1 bis 50 $\mu$g Hg/ml enthalten. Gleichzeitig mit jeder Bestimmung wird auch eine Blindprobe ausgeführt, bei der an Stelle der Probelösung dest. Wasser verwendet wird. Dieses Wasser muß aus Glasgefäßen destilliert werden. Als Vergleichsflüssigkeit im Photometer dient ebenfalls dest. Wasser. Die Kaliumferrocyanidlösung bleibt nicht länger als 24 Stunden brauchbar. Sie ist daher jeweils frisch zu bereiten und vor der Einwirkung von Sonnenlicht zu bewahren.

Tabelle 1.

| Lfd. Nr. | ml $HgCl_2$ 10 $\mu$g/ml | E | Mittelwert |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,5 | 0,41 | |
| | | 0,42 | 0,42 |
| | | 0,42 | |
| 2 | 1,0 | 0,63 | |
| | | 0,61 | 0,62 |
| | | 0,62 | |
| 3 | 2,0 | 0,87 | |
| | | 0,85 | 0,86 |
| | | 0,85 | |
| 4 | 3,0 | 1,03 | |
| | | 1,01 | 1,02 |
| | | 1,01 | |
| 5 | 4,0 | 1,14 | |
| | | 1,15 | 1,15 |
| | | 1,16 | |
| 6 | 5,0 | 1,30 | |
| | | 1,27 | 1,28 |
| | | 1,28 | |
| 7 | — | 0,14 | |
| | | 0,16 | 0,15 |
| | | 0,15 | |

Tabelle 2.

| Lfd. Nr. | $HgCl_2$ gegeben $\mu$g | $HgCl_2$ gefunden $\mu$g | Fehler |
|---|---|---|---|
| 1 | 10,0 | 9,5 | — 5,0 |
| 2 | 19,0 | 20,0 | + 5,0 |
| 3 | 22,0 | 22,5 | + 2,0 |
| 4 | 35,0 | 36,0 | + 2,5 |
| 5 | 40,0 | 39,6 | — 1,0 |
| 6 | 48,0 | 48,3 | + 1,0 |
| 7 | 8,0 | 7,8 | — 2,5 |
| 8 | 15,0 | 15,0 | ± 0,0 |
| 9 | 21,0 | 20,5 | — 2,5 |
| 10 | 35,0 | 36,0 | + 2,5 |
| 11 | 40,0 | 39,5 | — 1,1 |
| 12 | 45,0 | 44,5 | — 1,0 |
| 13 | 5,0 | 4,8 | — 4,0 |
| 14 | 17,0 | 16,5 | — 2,8 |
| 15 | 21,0 | 20,0 | — 4,9 |
| 16 | 30,0 | 29,0 | — 3,1 |
| 17 | 41,0 | 40,5 | — 1,1 |
| 18 | 44,0 | 44,5 | + 1,1 |
| 19 | 8,0 | 7,7 | — 3,8 |
| 20 | 12,0 | 11,5 | — 4,0 |
| 21 | 27,0 | 27,0 | ± 0,0 |
| 22 | 31,0 | 31,5 | + 1,6 |
| 23 | 40,0 | 39,7 | — 0,3 |
| 24 | 46,0 | 45,0 | — 2,0 |
| 25 | 43,0 | 44,0 | + 2,0 |
| 26 | 39,0 | 38,7 | — 0,5 |
| 27 | 24,0 | 23,5 | — 2,0 |
| 28 | 13,0 | 13,4 | + 4,0 |
| 29 | 3,0 | 3,0 | ± 0,0 |
| 30 | 31,0 | 30,5 | — 1,7 |

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden der Reihe nach 5, 10, 20, 30, 40 und 50 $\mu$g Quecksilber(II)chlorid verwendet. Zunächst versetzt man 2 ml 0,01-n Salzsäure mit 7 ml dest. Wasser, gibt dann 1 ml der Quecksilberlösung und schließlich 5 ml 0,001-m Kaliumferrocyanidlösung zu. Die Herstellung dieses Gemisches einschließlich der Bereitung

der Ferrocyanidlösung beansprucht etwa zehn Minuten. Die so bereitete quecksilberhaltige Mischung und die in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung von dest. Wasser an Stelle der Quecksilberlösung hergestellte Blindprobe werden gleichzeitig in einen Umlauf-Thermostaten gebracht und für 20 Minuten bei 60° gehalten. Danach werden beide Lösungen aus dem Thermostaten genommen und 10 Minuten in kaltem Wasser abgekühlt. Dann wird sogleich die Farbmessung vorgenommen.

Die Tabelle 1 enthält die der Eichkurve zugrunde gelegten Meßwerte. Von jeder Quecksilberkonzentration wurden drei Proben gemessen und deren Durchschnittswert verwendet.

In der Tabelle 2 führen wir die Ergebnisse von 30 Quecksilberbestimmungen in Lösungen bekannter Konzentration an. Die beobachteten Abweichungen der Resultate vom tatsächlichen Quecksilbergehalt betragen maximal $\pm 5\%$, das arithmetische Mittel der Fehler beträgt $-0{,}637\%$. Es sei erwähnt, daß *Ašperger* und Mitarbeiter[3] auf der Grundlage der katalytischen Zersetzung von Ferrocyanid durch Quecksilber(II)ionen in schwach saurer Lösung (mit Nitrosobenzol nach *Baudisch* fixiertes Aquopentacyanid) eine Methode zur quantitativen Mikrobestimmung des Quecksilbers in Lösungen und in der Atmosphäre ausgearbeitet haben.

## Zusammenfassung.

Die unter katalytischer Wirkung von Quecksilber(II)ionen ablaufende Umsetzung von Ferrocyanid zu Berlinerblau wurde als quantitative kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Quecksilber(II) in Konzentrationen von 5 bis 50 $\mu$g/ml ausgearbeitet.

## Summary.

The partial oxidation of ferrocyanide to Prussian blue accomplished under the catalytic action of mercury(II) ions has been developed into a quantitative method for the determination of mercury(II) in concentrations of 5 to 50 $\mu$g/ml.

## Résumé.

L'oxydation partielle du ferrocyanure en bleu de Berlin sous l'influence catalytique des ions Hg(II) a été mise au point comme méthode de dosage des ions Hg(II) à des concentrations de 5 à 50 $\mu$g/ml.

## Literatur.

[1] *T. Pinter*, Farmaceutski vjesnik **30**, 923 (1940); Chem. Zbl. **1941** I, 1708; Chem. Abstracts **37**, 2303 (1943). *T. Pinter*, *D. Taškovska* und *V. Karas*, Biochem. Z. **325**, 239 (1954).

[2] *A. Stock* und *F. Cucuel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 122 (1934).

[3] *S. Ašperger*, Trans. Faraday Soc. **48**, 617 (1952). *S. Ašperger*, *I. Murati* und *O. Čupahin*, Acta Pharm. Jugoslav. **3**, 20 (1953). *S. Ašperger*, *I. Murati* und *O. Čupahin*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1041. *S. Ašperger* und *I. Murati*, Analyt. Chemistry **26**, 543 (1954).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien.

# Nachweis von o-Diphenolmethylenäther.

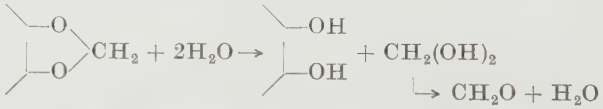
Von

**F. Feigl** und **L. Hainberger** S. J.

*(Eingelangt am 18. Februar 1955.)*

Zum Nachweis von cyklischen Methylenäthern von o-Diphenolen ist von *Labat*[1] eine Farbreaktion beschrieben worden, die darauf beruht, daß hierhergehörige Verbindungen mit Gallussäure und konz. Schwefelsäure eine Grünfärbung zeigen, die allmählich in eine Blaufärbung übergeht. Bei der Überprüfung dieser Farbreaktion wurde zwar eine für semimikroanalytische Zwecke ausreichende Empfindlichkeit festgestellt, doch bestehen Mängel, die einer Anwendung des Nachweises in der Tüpfelanalyse im Wege stehen. So bilden — wie bereits *Labat* angegeben hat — Safrol, Isosafrol, Apiol und Piperin mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung, was die Erkennung einer Grün- bzw. Blaufärbung erschwert oder eine Vergleichsprobe ohne Zusatz von Gallussäure erforderlich macht. Ferner gibt es zahlreiche organische Verbindungen der verschiedensten Körperklassen, die mit konz. Schwefelsäure färbige Lösungen bilden. Derartige Halochromieeffekte beeinträchtigen die Zuverlässigkeit des Nachweises, über den bisher nur wenige Veröffentlichungen vorliegen[2].

Der Chemismus der Umsetzung von o-Diphenolmethylenäther mit Gallussäure ist bisher noch nicht experimentell sichergestellt worden. Die Annahme ist naheliegend, daß durch Schwefelsäure eine Hydrolyse des Äthers nach folgendem Schema




erfolgt und es sich letzten Endes um eine Umsetzung von Formaldehyd mit Gallussäure und konz. Schwefelsäure handelt[3]. Tatsächlich wurde gefunden, daß Formaldehyd und Hexamethylentetramin mit in konz. Schwefelsäure gelöster Gallussäure bei gelinder und kurzer Erwärmung

eine Grünfärbung geben (Erfassungsgrenze: 10 $\mu$g $CH_2O$). Vermutlich kommt diese Farbreaktion dadurch zustande, daß unter Mitwirkung von konz. Schwefelsäure zunächst eine Kondensation von Formaldehyd mit zwei Molekülen Gallussäure zu einer farblosen Diarylmethanverbindung und anschließend daran eine Oxydation zu einer farbigen chinoiden Verbindung erfolgt: hierbei dürfte die Oxydation an einer phenolischen OH-Gruppe ansetzen. Der gleiche Reaktionsmechanismus ist bei dem von *Eegriwe*[4] beschriebenen Nachweis von Formaldehyd mit Chromotropsäure (Violettfärbung) angenommen worden[5]. Es durfte deshalb erwartet werden, daß dieser Nachweis in der von uns ermittelten Verbesserung[6] (maximale Auswertung der Kondensations- und Oxydationswirkung der konz. Schwefelsäure durch tunliche Fernhaltung von Wasser) zum indirekten Nachweis von o-Diphenolmethylenäther herangezogen werden kann. Diesbezügliche Versuche haben zu sehr befriedigenden Resultaten geführt.

Man kann die Entbindung von Formaldehyd aus Methylenäthern von o-Diphenolen dadurch leicht herbeiführen, daß man diese allein oder im Gemisch mit konz. Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhitzt. Beim trockenen Erhitzen kommt die Hydrolyse wahrscheinlich dadurch zustande, daß Wasser abgespalten wird, das an seinem Bildungsort als überhitzter Wasserdampf hydrolytische Spaltungen herbeiführen kann, die durch siedendes Wasser nicht realisierbar sind oder bei Erwärmung mit verdünnten Säuren oder Laugen nur langsam verlaufen. Der durch die beiden Erhitzungsweisen abgespaltene Formaldehyd kann in der Gasphase mit Chromotropsäure (gelöst in konz. Schwefelsäure) in Kontakt gebracht werden, wobei eine Violettfärbung auftritt. Diese Art des Nachweises von Formaldehyd ist mit der Erfassungsgrenze von 0,0025 $\mu$g $CH_2O$ weitaus empfindlicher als der Nachweis mit Gallussäure. Es entfallen auch alle Beeinträchtigungen durch Halochromieeffekte, auf die bei der *Labat*schen Reaktion zu achten ist.

Bei der Überprüfung des Nachweises von cyklisch gebundenen —O—$CH_2$—O— Gruppen durch den Nachweis von abspaltbarem Formaldehyd wurden bei trockenem Erhitzen und bei Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die gleichen Erfassungsgrenzen festgestellt. Empfehlenswert ist jedoch nur das zweite Verfahren, denn wir fanden, daß die Alkaloide Codein und Corydalin, die lediglich eine bzw. zwei Methoxyl-Gruppen enthalten, bei trockenem Erhitzen auf 170° eine starke Formaldehydreaktion zeigen, was bei Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf die gleiche Temperatur nicht der Fall ist*.

* Die naheliegende Annahme, daß eine Formaldehydabspaltung bei trockenem Erhitzen auf einer Disproportionierung von Methoxyl-Gruppen gemäß $\diagdown\!\!\diagup C—OCH_3 \rightarrow \diagdown\!\!\diagup CH + CH_2O$ beruht, dürfte indessen nicht zutreffen

*Arbeitsweise:* In die Hülse des in der Tüpfelanalyse häufig verwendeten Gasabsorptionsapparates[7] wird eine kleine Menge der festen Probe gebracht oder ein Tropfen der Probelösung zur Trockne verdampft. Man setzt 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, bringt auf den Knopf des Verschlußstückes einen kleinen Tropfen Reagenslösung, schließt den Apparat und taucht ihn etwa einen halben Zentimeter tief in ein auf 170° geheiztes Öl- oder Glyzerinbad. Bei Einhaltung dieser Temperatur entsteht nach 1 bis 10 Minuten, je nach der Menge abgespaltenen Formaldehyds, eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung. Durch Abstreifen des hängenden Tropfens auf eine Tüpfelplatte sind noch geringfügige Violettfärbungen gut wahrnehmbar. In Zweifelsfällen ist die Anstellung einer Blindprobe empfehlenswert.

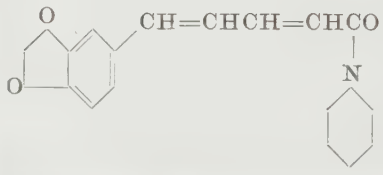
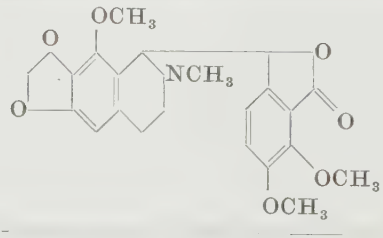
*Reagenzien:*

1. Konz. Schwefelsäure.

2. Chromotropsäure-Schwefelsäuremischung: In einem Zentrifugierrohr wird eine Messerspitze reinster Chromotropsäure mit 2 bis 3 ml konz. Schwefelsäure übergossen, mit einem dünnen Glasstab gut verrührt und hierauf zentrifugiert. Die über dem Zentrifugat befindliche, zumeist trübe Lösung kann als Reagens verwendet werden. Es ist zu empfehlen, das Reagens jeweils frisch zu bereiten.

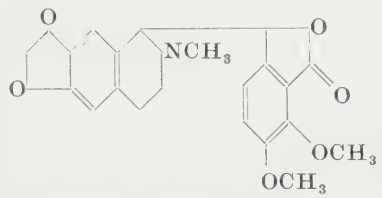
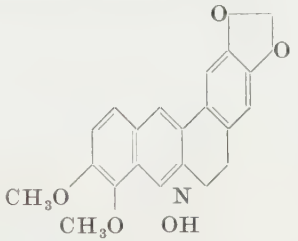
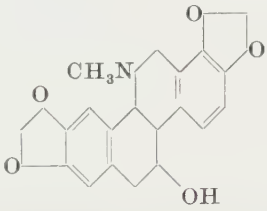
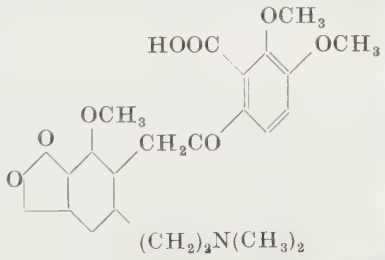
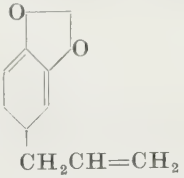
Nach obigem Verfahren wurden die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen geprüft und dabei die angegebenen Erfassungsgrenzen festgestellt:

Tabelle 1.

| Verbindung | Formel | Erfassungsgrenze $\mu g$ |
|---|---|---|
| Piperin |  | 0,1 |
| Narcotin |  | 0,2 |

oder zumindest nicht allgemein gültig sein. Es wurde nämlich gefunden, daß Chinin und Veratrol mit einer bzw. zwei Methoxylgruppen keine und Papaverin mit vier Methoxylgruppen nur eine geringfügige Formaldehydabspaltung zeigen. Die Ermittlung von Verbindungen, die bei thermischer Zersetzung Formaldehyd abspalten, wäre im Hinblick auf eine analytische Verwertung interessant.

*(Fortsetzung der Tabelle.)*

| Verbindung | Formel | Erfassungsgrenze $\mu g$ |
|---|---|---|
| Hydrastin |  | 0,2 |
| Berberin |  | 0,1 |
| Chelidonin |  | 0,1 |
| Narcein |  | 0,5 |
| Safrol |  | 0,4 |

Ferner wurde ein positiver Ausfall des Formaldehydnachweises festgestellt bei Heliotropin, Piperonylsäure, Isosafrol und Apiol.

Die hier beschriebene Arbeitsweise gilt auch für unlösliche Salze der in der Tabelle angeführten Alkaloide. Dies wurde bei den Phosphormolybdaten festgestellt. Man kann die betreffenden Fällungen in der Hülse des Gasabsorptionsapparates ausführen und den Niederschlag durch Zentrifugieren am Boden des Gefäßes sammeln (Waschen des Niederschlages ist nicht erforderlich). Nach Trocknen bei 110° werden 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt und wie oben angegeben weiterbehandelt. Dieses Verfahren dürfte bei der Untersuchung von Alkaloiden anwendbar sein.

Für den Nachweis von cyklisch gebundenen —O—$CH_2$—O— Gruppen ist es zweckmäßig, von ätherischen Lösungen des Probematerials auszugehen, weil dann Beeinträchtigungen durch wasserlösliche Verbindungen entfallen, die unter den Versuchsbedingungen Formaldehyd abspalten. Derartige Verbindungen sind: Hexamethylentetramin und dessen Salze. Glykolsäure, sowie organische Sulfoxylverbindungen (Neosalvarsan, Miosalvarsan usw.).

## Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von cyklischen Methylenäthern von o-Diphenolen mit konz. Schwefelsäure auf 170° wird Formaldehyd abgespalten, der in der Gasphase bei Kontakt mit Chromotropsäure und konz. Schwefelsäure eine Violettfärbung gibt. Darauf läßt sich ein empfindlicher Nachweis von Methylenäthern begründen, der in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse durchführbar ist. Es wurden elf einschlägige Verbindungen geprüft und Erfassungsgrenzen von 0,1 bis 0,5 $\mu$g Methylenäther erhalten.

Auf die Anwendung des Nachweises bei der Prüfung von Alkaloiden wird hingewiesen.

## Summary.

When cyclic methylene ethers of o-diphenols are heated with concentrated sulfuric acid to 170°, formaldehyde is split off. The latter, in the gas phase, yields a violet color when it comes in contact with concentrated sulfuric acid containing chromotropic acid. This finding serves as the basis of a sensitive test for methylene ethers. The test can be conducted within the technique of spot test analysis. Eleven appropriate compounds were tested and identification limits from 0.1 to 0.5 $\mu$g methylene ether were obtained. It is pointed out that the test may be applied in the examination of alkaloids.

## Résumé.

Quand on chauffe à 170° des éthers méthyléniques d'o-diphénols avec l'acide sulfurique concentré, il y a formation d'aldéhyde formique. Ce dernier, à l'état gazeux, développe une coloration violette par contact avec de l'acide sulfurique concentré contenant de l'acide chromotropique. Cette réaction sert de base à une méthode sensible de détection des éthers méthyléniques. On peut conduire la recherche suivant la technique dite «à la touche». On a essayé onze composés et on a trouvé les limites d'identifi-

cation de 0,1 à 0,5 µg d'éther méthylénique. On a remarqué que cet essai peut être appliqué à l'étude des alcaloïdes.

**Literatur.**

[1] *A. Labat*, Bull. soc. chim. France **5**, 745 (1909).

[2] *A. Lespagnol* und *R. Merville*, Bull. sci. pharmacol. **48**, 280 (1941); vgl. auch *M. Pesez* und *P. Poirier*, Méthodes et réactions de l'analyse organique. Paris: 1954. S. 147; *R. Castagnon* und *R. Quilichini*, Bull. soc. pharm. Bordeaux **90**, 118 (1952).

[3] Vgl. *J. A. Sanchez*, Curso de Quimica Analytica Funcional de Medicamentos Organicos, 2. Bd. Buenos Aires: 1941. S. 528.

[4] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).

[5] *F. Feigl*, Spot Tests, 4. Aufl., 2. Bd. New York: Elsevier. 1954. S. 240.

[6] *F. Feigl* und *L. Hainberger* S. J., Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 110.

[7] *F. Feigl*, l. c.[5] S. 40.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg.

# Chelatometrie. I*. Maßanalytische Mikrobestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit visueller Redoxindikation.

Von

**Peter Wehber.**

*(Eingelangt am 19. Februar 1955.)*

Vor kurzem berichtete *H. Flaschka*[1] über eine Mikrotitration des Eisens mit Komplexon III. Dieses Salz besitzt die Zusammensetzung $Na_2H_2Y$, $2H_2O$, wobei $Y^{4-}$ für das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) steht.

Die Bestimmung entspricht im Prinzip der von *Přibil, Koudela* und *Matyska*[2] ausgearbeiteten potentiometrischen Eisentitration. *Flaschka* ersetzte die elektrochemische durch eine visuelle Endpunktsindikation, indem er die von *Erdey* und *Bodor*[3] eingeführte Variaminblau B-Base als Redoxindikator benutzte. Auch das Verhalten einiger anderer Indikatoren, so des 2,6-Dichlorphenolindophenols, wurde geprüft. Über das unterschiedliche Verhalten der Redoxindikatoren stellte man theoretische Erörterungen zur Diskussion.

Im folgenden wird eine weitere, experimentell gestützte Deutung in der Hoffnung gegeben, gleichzeitig dem Verständnis für das Titrationsprinzip der so bedeutsamen umgekehrten Titration von EDTA mit Eisen (III)-salz-Maßlösung näher zu kommen.

## Zur Titration von Eisen(III)-salz-Lösungen mit EDTA gegen Variaminblau B-Base als Redoxindikator nach Flaschka.

Wie von *Flaschka* mitgeteilt, ist in einer Eisen(III)-salz-Lösung, bedingt durch das Redoxgleichgewicht, eine minimale Eisen(II)-Ionen-Konzentration enthalten. Das scheinbare Redoxpotential einer solchen

* Die Bezeichnung Chelatometrie wurde von *R. Přibil* eingeführt.

Lösung beträgt bei $p_H$ 2,03 nach *Bock* und *Herrmann*[4] $E_0' = +0{,}878$ V*. Dieses Potential sinkt durch Zusatz von EDTA sehr stark ab, für $p_H$ 2,02 und äquimolare Eisensalzmengen der beiden Redoxstufen z. B. auf $E_0' = -0{,}174$ V[4, 5]. (Diese und die folgenden Potentialangaben beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode und eine Meßtemperatur von 20° C. Weitere Angaben ersehe man aus der Literatur.) Ein in der Nähe des Äquivalenzpunktes liegender Redoxindikator wird folglich durch die jetzt stark reduzierenden Eisen(II)-Ionen umschlagen. Dabei ist nun aber entscheidend, daß die Indikatorkonzentration der geringen Eisen(II)-Ionen-Konzentration höchstens äquivalent sein darf, damit noch eine quantitative Reduktion des Indikators stattfinden kann. Denn die effektive Redox-Kapazität der in einer Eisen(III)-salz-Lösung enthaltenden Eisen(II)-Ionen ist nur klein. Wir werden jetzt das Verhalten der Redoxindikatoren 2,6-Dichlorphenolindophenol und der Variaminblau B-Base gesondert betrachten.

*Das Verhalten des 2,6-Dichlorphenolindophenols.*

Das 2,6-Dichlorphenolindophenol hat bei $p_H$ 2 ein Umschlagspotential von $E_0 \sim -0{,}58$ V. Der Indikator wird, wenn man von der in Spuren enthaltenen reduzierten Form absieht, in seiner oxydierten Form zugesetzt. Hier kann also keine Oxydation durch Eisen(III)-Ionen unter Bildung von Eisen(II)-Ionen, wie *Flaschka* mitteilt, stattfinden. Der verhältnismäßig farbschwache Indikator muß der zu titrierenden Lösung in größerer Konzentration zugesetzt werden. Aus diesem Grunde reichen die in der Eisen(III)-salz-Lösung enthaltenden Eisen(II)-Ionen nach Zusatz von EDTA zur Reduktion nicht aus. Im Endpunkt tritt keine vollständige Entfärbung ein. Erhöht man jedoch die Eisen(II)-Ionen-Konzentration etwas, so schlägt das 2,6-Dichlorphenolindophenol von rosa nach farblos um.

*Das Verhalten der Variaminblau B-Base.*

Das Umschlagspotential der Variaminblau B-Base liegt für $p_H$ 2 bei $E_0 = +0{,}600$ V[3]. Der Indikator ist farbstark. Deshalb wird zur Titration nur 1 Tropfen einer zirka 1%igen Lösung des nur geringfügig oxydierten schwach grünlich-blauen Farbstoffes benötigt. Nach Zugabe zur Eisen(III)-salz-Lösung wird die Variaminblau B-Base dann kräftig weiter oxydiert, und zwar mit zunehmender Einwirkungszeit auch irreversibel, wobei die Farbe langsam von violett über rot verblaßt. Aus diesem Grunde schreiben *Erdey* und *Bodor*[3] für die von ihnen ausgearbeitete ascorbino-

* Herrn Dr. phil. habil. *R. Bock*, Frankfurt/Main, danke ich für eine anregende Korrespondenz sowie für die freundliche Überlassung der Potentialwerte.

metrische Titration von Eisen(III)-salz-Lösungen vor: „Es ist ratsam, den Indikator erst in der Nähe des Endpunktes zur Lösung zuzufügen, da die stark oxydierende Lösung den Indikator ein wenig zerstört." *Flaschka* hingegen fordert lediglich, daß nach Indikatorzugabe „sofort (!)" zu titrieren sei. Es ist zu untersuchen, ob diese Bedingung genügt. Die irreversible Indikatoroxydation hängt von der Zeit ab, in der die Eisen (III)-salz-Lösung einwirken kann. Dies zeigen die Titrationsergebnisse der Tabelle 1, die nach der Arbeitsweise von *Flaschka* erhalten wurden.

Tabelle 1. Zur irreversiblen Oxydation der Variaminblau B-Base durch Eisen(III)-chlorid-Lösung.

| ml 0,01-m Eisen(III)-chlorid-Lösung vorgelegt | ml 0,01-m EDTA-Lösung verbraucht | Titrationsbeginn |
|---|---|---|
| 2,99 | 2,98 | bei Indikatorzugabe |
| 2,99 | 2,96 | $^1/_2$ Minute nach Indikatorzugabe |
| 2,99 | 2,92 | 3 Minuten nach Indikatorzugabe |
| 3,98 | 3,87 | 3 Minuten nach Indikatorzugabe |

Nach diesen Ergebnissen ist zu erwarten, daß nach der Arbeitsvorschrift von *Flaschka* die irreversible Indikatoroxydation nicht zu vermeiden ist. Denn die Eisen(III)-salz-Lösung wirkt ja auch während der Titration noch oxydierend auf den Indikator ein. Die Genauigkeit der Bestimmung wird also nicht nur durch den Tropfenfehler begrenzt sein, wie *Flaschka* mitteilt, sondern auch noch von der Titrationsdauer abhängen. Hierüber gibt Tabelle 2 mit zwei extrem variierten Titrationsbedingungen Auskunft.

Tabelle 2. Einfluß der Indikatorzugabe auf die Titrationsgenauigkeit.
ml 0,01-m EDTA-Lösung.

| Zugabe der Variaminblau B-Base | | | |
|---|---|---|---|
| bei Titrationsbeginn (Titrationsdauer zirka 3 Min.) | | gegen Titrationsende (bei 9,0 bzw. 9,4 ml) | |
| soll | ist | soll | ist |
| 9,56 | 9,42 | 9,56 | 9,55 |
| 9,56 | 9,40 | 9,56 | 9,56 |
| 9,56 | 9,40 | 9,56 | 9,56 |
| 9,56 | 9,43 | 9,56 | 9,55 |
| 9,56 | 9,37 | 9,56 | 9,55 |
| 9,56 | 9,42 | 9,56 | 9,56 |
| 9,56 | 9,42 | | |

Es wird daher vorgeschlagen, die Arbeitsvorschrift für die Mikrotitration von Eisen(III)-salz-Lösungen mit EDTA nach *Flaschka*, beson-

ders bei längeren Titrationszeiten, dahingehend zu modifizieren, daß die Variaminblau B-Base erst gegen Titrationsende zugesetzt wird. Dadurch wird gleichzeitig erreicht, daß die Umschlagsschärfe des Indikators, die bei allzu starker Bildung zusätzlicher Eisen(II)-Ionen durch Verkleinerung des Potentialsprunges leidet, erhalten bleibt. Als zusätzliche Eisen(II)-Ionen werden die durch irreversible Indikatoroxydation entstandenen bezeichnet. Die durch reversiblen Redoxvorgang gebildeten Eisen(II)-Ionen hingegen reduzieren bei Titrationsende die oxydierte Variaminblau B-Base zu dem ursprünglichen Redoxzustand zurück. Nebenbei ergibt sich für die Arbeitsweise der Variaminblau B-Base noch die Erkenntnis, daß es hier der Bildung zusätzlicher Eisen(II)-Ionen nicht bedarf. Denn eine nennenswerte irreversible Oxydation wird ja, wie die Titrationsergebnisse der Tabelle 2 zeigen, dadurch vermieden, daß der Indikator erst kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zugesetzt wird.

Aus der Lage des Redoxpotentials der Variaminblau B-Base ($E_0$ — — 0.600 V bei $p_H$ 2) ist zu entnehmen, daß eine Luftoxydation der Eisen(II)-Ionen während der Titration, wie sie *Flaschka* annimmt, nicht zu befürchten ist. Das Redoxpotential sinkt ja erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes, also gegen Titrationsende, stark ab. Austitrierte Lösungen, bei denen durch irreversible Indikatoroxydation eine stärkere Bildung zusätzlicher Eisen(II)-Ionen stattfand, zeigen beim Stehen an der Luft einen rückläufigen Farbumschlag der Variaminblau B-Base. Hier wird die Luftoxydation sichtbar.

### Die Titration der EDTA mit Eisen(III)-salz-Maßlösung gegen Variaminblau B-Base als Redoxindikator.

*Prinzip der Methode.*

Diese Titration ist, wie *Flaschka* mitteilt, im $p_H$-Bereich 2 bis 3 unmöglich, da die Variaminblau B-Base durch die Eisen(III)-salz-Maßlösung nur langsam oxydiert wird. Der Indikatorumschlag ist schleppend. Interessant wäre vor allem aber, die Titration im $p_H$-Gebiet 4 bis 5 durchführen zu können, da in diesem Bereich die wichtigsten Rücktitrationen zu erfolgen haben (z. B. Al, Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Bi[2], und Zr[6].) Auf den ersten Blick scheinen hier die entsprechenden Potentialwerte noch ungünstiger zu liegen. Die Potentialkurve des Eisen(III)-Systems[4] fällt wegen Bildung des schwerlöslichen Eisen(III)-oxyd-hydrates für $p_H$ 3,90 auf $E_0'$ = + 0,629 V, für $p_H$ 5 sogar auf zirka + 0,46 V schnell ab. Das scheinbare $FeY^-$ $FeY^{2-}$-Redoxpotential ist in diesem Bereich praktisch konstant und liegt für $p_H$ 4,00 nach *Bock* und *Herrmann*[1] bei $E_0'$ = = + 0,140 V, nach *Schwarzenbach* und *Heller*[5] für $p_H$ 4,06 bei $E_0'$ + 0,119 V. Die entsprechenden Werte für die Variaminblau B-Base betragen — 0,484 V ($p_H$ 4) und zirka + 0.43 V ($p_H$ 5)[3]. Danach sollte z. B. bei $p_H$ 5

kaum mit einer Oxydation der Variaminblau B-Base zu rechnen sein. Nun unterscheiden sich aber die Titrationsverhältnisse von den eben aufgezeigten in einigen Punkten, teilweise sogar wesentlich:

a) „Titrationspotentiale" können sich von scheinbaren Redoxpotentialen, die ja erst nach Einstellung des Redoxgleichgewichtes gemessen werden, beträchtlich unterscheiden. Dieses dürfte besonders für das Eisen(III)-System* zutreffen.

b) Bei $p_H$ 4 bis 5 wird meist mit dem Acetat-Puffer gearbeitet. Nach *Weinland* und *Gußmann*[7] bilden Eisen(III)-Ionen in einem solchen Medium Hexacetato-Trieisen(III)-Komplexe, z. B. $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$. An das Komplexion $FeY^-$ hingegen findet keine nennenswerte Anlagerung des Acetations statt, wie *Schwarzenbach* und *Heller*[5] feststellten.

Experimentell erwies sich nun nach *Přibil* und Mitarbeitern[2] $p_H$ 5 sogar als günstiger Arbeitsbereich für die potentiometrische Titration. Wie eine Titration von 0,01-m EDTA-Lösung mit 0,01-m Eisen(III)-chlorid-Maßlösung bei $p_H$ 5, Acetatpuffer, 50° C und 1 Tropfen Variaminblau B-Base als Redoxindikator zeigte, wird der Farbstoff im Äquivalenzpunkt tatsächlich langsam oxydiert. Die Aufgabe bestand nun darin, die Umschlagschärfe des Indikators zu steigern.

Die neben dem $FeY^-$-Komplex im Äquivalenzpunkt der Titration vorliegenden Eisen(II)-Ionen, die aus der Komplexbindung $FeY^{2-}$ verdrängt wurden, bestimmen zusammen mit den durch Titration noch hinzukommenden Eisen(III)-Ionen im wesentlichen das scheinbare Redoxpotential der Lösung. Es steigt gemäß dem sich laufend ändernden Konzentrationsverhältnis mit jedem überschüssigen Tropfen der Eisen(III)-salz-Maßlösung nur langsam an. Das kann geändert werden, wenn man der Lösung einen zweiten Komplexbildner für Eisen(II)-Ionen zusetzt. Dieser Hilfskomplexbildner muß in seiner Stärke so bemessen sein, daß er in das eigentliche Titrationsgleichgewicht zwischen EDTA und den Eisen(III)-Ionen nicht eingreift. Eine nicht zu starke Konkurrenz mit dem EDTA-Eisen(II)-Komplexgleichgewicht sollte nicht stören. Im Äquivalenzpunkt hingegen, also nach Verbrauch der freien EDTA, wird der zweite Komplexbildner für Eisen(II)-Ionen allein wirksam. Dadurch wird die Eisen(II)-Ionenkonzentration sehr klein gehalten und das Redoxpotential des Eisen(III)/Eisen(II)-Systems erhöht. Durch den ersten Tropfen überschüssiger Eisen(III)-salz-Maßlösung wird die Variaminblau B-Base jetzt schnell oxydiert. Die dabei entstehenden Eisen(II)-Ionen werden ebenfalls an den Hilfskomplexbildner gebunden. Den Anforderungen als zweiter Komplexbildner für Eisen(II)-Ionen entspricht völlig das 2,2′-Dipyridyl[8], das ebenfalls ein Chelatbildner ist:

$$Fe^{2+} + 3\ (2,2'\text{-Dipyridyl}) = [Fe\ (2,2'\text{-Dipyridyl})_3]^{2+};\ \log K = 16{,}4^9.$$

* Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. phil. habil. *R. Bock*.

Zum Vergleich die Logarithmen der Komplexbildungskonstanten der Eisen-EDTA-Systeme[10]:

$$Fe^{2+} + Y^{4-} = FeY^{2-};\ \log K = 14{,}33,$$
$$Fe^{3+} + Y^{4-} = FeY^{-};\ \log K = 25{,}1.$$

Über die Redoxpotentiale des Eisen-Dipyridyl-Systems geben *Brandt, Dwyer* und *Gyarfas*[9] eine Übersicht.

Das 2,2'-Dipyridyl ist für Eisen(II)-Ionen weitestgehend selektiv und soll z. B. ohne Einfluß auf die Ionen folgender Elemente sein[11]: Hg, Pb, Bi, Cd, Al, Cr, V, S, E., Zr, Th, Tl, Ga, In, Zn, Mn, Ni, Ca, Sr, Ba usw. Der Arbeitsbereich für die Titration liegt bei $p_H$ 4 bis 5. In diesem Gebiet ist die Variaminblau B-Base noch ohne Beeinträchtigung verwendbar. Der Indikatorumschlag erfolgt bei zirka 50° C äußerst scharf und deutlich von farblos bzw. schwach gelblich nach violett. Er ist reversibel, wird aber beim Zurücktitrieren durch die nun bestehende Rotfärbung des 2,2'-Dipyridyl-Eisen(II)-Komplexes stark beeinträchtigt.

Es ergibt sich somit die Möglichkeit, bei der Mikrotitration der EDTA mit Eisen(III)-salz-Maßlösung die elektrochemische[2] Endpunktsbestimmung durch eine einfache visuelle Redoxindikation zu ersetzen.

*Reagenzien.*

1. *Zirka 0,01-m Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetat-dihydrat-Lösung ($Na_2H_2Y$, 2 $H_2O$):* 3,722 g Substanz werden in Amberlite-Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Zur Aufbewahrung diente eine Polyäthylenflasche. Es wurde das Erzeugnis „Titriplex III"* der Firma Merck, Darmstadt, benutzt.

2. *Amberlite-Wasser:* Etwa $1^1{}_2$ l einfach destilliertes Wasser wird in einer 2-l-Flasche einige Minuten mit dem „Mischbett"-Ionenaustauscherharz Amberlite MB 3 (Rohm & Haas, USA) kräftig geschüttelt.

Der Austauscher besteht aus einer Mischung des stark sauren Kationenaustauschers IR-120 mit dem stark basischen Anionenaustauscher IRA-410. Bei Erschöpfung der Entionisierungskapazität wechselt der Austauscher seine Farbe von blau nach gelb.

Zur Zurückhaltung des Ionenaustauschers filtriert man durch ein Faltenfilter.

3. *0,01-m Eisen(III)-chlorid-Lösung:* 0,7985 g Eisen(III)-oxyd nach *Brandt*, $Fe_2O_3$, p. a., werden in 40 ml Salzsäure (1 : 1) unter Kochen gelöst und mit Amberlite-Wasser auf 1 l aufgefüllt.

4. *2,2'-Dipyridyl*, p. a., 0,25%ig in $NH_3$ (1 : 1).

5. *Salzsäure*, p. a., zirka 2-n.

6. *Natriumacetat*, p. a. 10%ig in Wasser.

* Name geschützt!

7. *Variaminblau B-Base** (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin), technisches Produkt, zirka 1%ig in 0,1-n HCl[3]: 1 g Variaminblau B-Base mit etwas Wasser im Porzellanmörser verreiben, mit 0,1-n HCl auf 100 ml verdünnen und filtrieren.

*Arbeitsvorschrift.*

Der Probelösung, zirka 50 ml, werden 5 Tropfen 2,2′-Dipyridyl-Lösung und Natriumacetat-Lösung zugefügt. Die Menge des Natriumacetat-Puffers richtet sich etwa nach dem Volumen der hinzuzufügenden schwach salzsauren Eisen(III)-salz-Maßlösung. Durch Zusatz von Salzsäure und Tüpfeln auf $p_H$-Papier wird $p_H$ 5 eingestellt. Man erwärmt auf annähernd 50° C. Nach Hinzufügen von 1 Tropfen Indikatorlösung wird unter Umschwenken, um eine vorzeitige örtliche Oxydation der Variaminblau B-Base zu vermeiden, mit der Eisen(III)-salz-Maßlösung bis zum Umschlag von farblos bzw. schwach gelblich nach violett titriert. Bei Titrationsende darf $p_H$ 4 nicht unterschritten werden!

Tabelle 3. Titration von 0,01-m EDTA-Lösung mit 0,01-m Eisen-(III)salz-Lösung gegen Variaminblau B-Base.

| mg $Na_2H_2Y$, $2H_2O$ | | |
|---|---|---|
| gegeben | gefunden | Differenz |
| 0,37 | 0,35 | — 0,02 |
| 0,81 | 0,83 | + 0,02 |
| 1,11 | 1,11 | 0,00 |
| 1,85 | 1,87 | + 0,02 |
| 2,96 | 2,91 | — 0,05 |
| 3,70 | 3,70 | 0,00 |
| 4,81 | 4,93 | + 0,12 |
| 5,55 | 5,56 | + 0,01 |
| 7,40 | 7,41 | + 0,01 |
| 8,88 | 8,80 | — 0,08 |
| 11,10 | 11,10 | 0,00 |
| 14,80 | 14,87 | + 0,07 |
| 14,80 | 14,88 | + 0,08 |
| 18,50 | 18,56 | + 0,06 |
| 28,11 | 28,17 | + 0,06 |
| 34,40 | 34,43 | + 0,03 |
| 36,62 | 36,62 | 0,00 |

*Beleganalysen.*

Da die handelsüblichen Dinatriumsalze der Äthylendiamintetraessigsäure, $Na_2H_2Y$, $2\,H_2O$, meist noch etwa 0,5% Feuchtigkeit enthalten[10, 12], wurde die Titriplex-III-Lösung gegen eine 0,01-m $ZnCl_2$-Lösung eingestellt. Zinkoxyd, p. a., garantierter Mindestgehalt = 99,93% ZnO, wird 2 Stunden bei 900 bis 1000° C geglüht. 0,8138 g ZnO werden mit wenig Wasser in einen 1-l-Meßkolben gespült und durch Zusatz der eben notwendigen Menge konzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst. Man füllt mit Amberlite-Wasser auf. Die Einstellung erfolgte nach *Flaschka*[13].

* Erhältlich durch die Exportfirma „Chemolimpex", Budapest VI., Sztalin-ut 64.

Die benutzten 10-ml-Büretten besaßen eine 0.02-ml-Teilung. Als Indikatorkorrektur bei Titration der 0.01-m EDTA-Lösung werden 0.025 ml der 0.01-m Eisen(III)-chlorid-Maßlösung in Abzug gebracht. Die Titrationsergebnisse zeigt Tabelle 3.

Die Mikrotitration von EDTA mit Eisen(III)-salz-Maßlösung gegen Variaminblau B-Base als Redoxindikator und die inverse Titration ermöglichen eine bequeme Titerstellung von EDTA. Als Urtitersubstanz wird Eisenoxyd nach *Brandt* vorgeschlagen.

Herr Prof. Dr. *L. Erdey*, Budapest, ermöglichte erst durch freundliche Überlassung von Variaminblau B-Base diese Arbeit. Hierfür sowie für Beratung in Fragen, die diesen Redoxindikator betreffen, sei herzlichst gedankt. — Weiter möchte ich dem Leiter des Untersuchungslaboratoriums, Herrn *W. Johannsen*, für sein entgegenkommendes Interesse meinen besten Dank aussprechen.

## Zusammenfassung.

Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) läßt sich im $p_H$-Bereich 4 bis 5 mit 0.01-m Eisen(III)-salz-Maßlösung scharf gegen Variaminblau B-Base als Redoxindikator titrieren, wenn man der Lösung 2.2′-Dipyridyl als Hilfskomplexbildner für Eisen(II)-Ionen zusetzt. Diese Titration ermöglicht auch die indirekte Bestimmung einer Anzahl von Elementen, die sich in diesem $p_H$-Bereich nach Umsatz mit EDTA-Überschuß und dessen Rücktitration mit Eisen(III)-salz-Maßlösung erfassen lassen. Sie wird vor allem für die Titration des Aluminiums sowie für die Simultanbestimmung von Eisen und Aluminium wichtig sein. Über die sich ergebenden Möglichkeiten wird demnächst berichtet werden.

Für die von *H. Flaschka* ausgearbeitete Mikrotitration des Eisens mit EDTA wird vorgeschlagen, den Redoxindikator Variaminblau B-Base zwecks Vermeidung irreversibler Oxydation erst gegen Titrationsende zuzugeben. Dies gilt vor allem bei längerer Titrationsdauer.

## Summary.

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) can be sharply titrated in the $p_H$ range 4 to 5 with standard 0.01 *M* iron(III) salt solution in the presence of Variamin Blue B base as redox indicator, provided 2.2′-dipyridyl is added to the solution as auxiliary complex-former for iron(II). This titration also makes possible the indirect titration of a number of other elements, which can be determined by treating their solutions with an excess of EDTA and backtitrating in this $p_H$ range with standard iron(III) solution. This procedure will be important especially for the titration of aluminium as well as for the simultaneous determination of iron and aluminium. A report will be given later regarding the resulting possibilities.

It is suggested, with respect to the microtitration of iron with EDTA, as worked out by *Flaschka*, that the indicator Variamin Blue B be added

only toward the close of the titration in order to avoid any irreversible oxidation. This applies particulary to titration that are rather prolonged.

**Résumé.**

On peut doser avec précision l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) dans le domaine de $p_H$ 4 à 5 à l'aide d'une solution titrée d'un sel de fer III 0,01 *M* en présence de «Variaminblau B-base» comme indicateur redox, à condition d'ajouter à la solution du 2-2′ Dipyridyl comme complexant auxiliaire pour les ions Fe II. Cette méthode permet le dosage indirect de nombreux éléments après addition d'un excès de EDTA et dosage de ce dernier. Elle est importante d'abord pour le dosage de l'aluminium aussi bien que pour le dosage simultané de Al et Fe. On indiquera bientôt les possibilités qu'elle offre.

Pour le microdosage du fer par l'EDTA mis au point par *H. Flaschka* il est conseillé de n'ajouter l'indicateur redox «Variaminblau B-base» que vers la fin du dosage, pour éviter les pertes dues à une oxydation irréversible. Ceci est valable en particulier pour les dosages longs.

**Literatur.**

[1] *H. Flaschka*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 361.

[2] *R. Přibil, Z. Koudela* und *B. Matyska*, Coll. Czechosl. Chem. Com. **16**, 80 (1951).

[3] *L. Erdey* und *A. Bodor*, Z. analyt. Chem. **137**, 410 (1952/53).

[4] *R. Bock* und *M. Herrmann*, Z. anorg. Chem. **273**, 1 (1953).

[5] *G. Schwarzenbach* und *J. Heller*, Helv. Chim. Acta **34**, 576 (1951).

[6] *P. B. Sweetser* und *C. E. Bricker*, Analyt. Chemistry **26**, 195 (1954).

[7] *R. Weinland* und *E. Gussmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3881 (1909).

[8] *F. Blau*, Mh. Chem. **19**, 647 (1898).

[9] *W. W. Brandt, F. P. Dwyer* und *E. D. Gyarfas*, Chem. Rev. **54**, 959 (1954).

[10] *G. Schwarzenbach, R. Gut* und *G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).

[11] *P. E. Wenger, R. Duckert, C. J. van Nieuwenburg* und *J. Gillis*, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1948. S. 112.

[12] *W. J. Blaedel* und *H. T. Knight*, Analyt. Chemistry **26**, 741 (1954).

[13] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 44 (1952).

Department of Chemistry,
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge 39, Mass.

# The Effect of the Substrate on Two Catalytic Spot Tests for Copper.

By

**Richard M. Rush*** and **L. B. Rogers.**

*(Received March 3, 1955.)*

In a recent paper *West* and *Hamilton*[1] describe the effect of various substrates on the sensitivity of several spot tests. The purpose of this paper is to present similar information involving catalytic reactions. The tests selected were the copper catalysis of the autoxidation of resorcinol and the copper catalysis of the reduction of o-dinitrobenzene by phenylhydrazine. The sensitivity of each of these tests was determined on a variety of Schleicher and Schüll filter papers.

The catalytic effect of copper on the autoxidation of resorcinol was first observed by *Lavoye*[2] and later by *Shapiro*[3]. *Lambert*[4] investigated this reaction in more detail and developed a colorimetric procedure for the determination of copper.

The procedure used in applying this test to the various filter papers was as follows. Five microliters of cupric chloride solutions containing 0.5, 0.05, 0.005 and 0 $\mu$g of copper were delivered to the paper from an ultramicro pipet with the tip just touching the paper. The paper was then dried under a heat lamp and one drop of a mixture of equal amounts of a 0.1 N sodium hydroxide solution and a 1% solution of resorcinol in isopropanol (mixed about one minute before use) was added to the center of each test spot. The paper was then dried under the heat lamp. In the presence of copper, a brown color was formed in about two minutes. The blank did not develop an equivalent brown color until about 12 hours (heating discontinued after 6 minutes). The results of the application of this test to the various papers are shown in Table I.

* Present address, Department of Chemistry, Haverford College, Haverford, Pa.

Table I. Effect of the Filter Paper on the Sensitivities of Two Catalytic Spot Tests for Copper.

| (Schleicher and Schüll) | Manufacturer's Description | Resorcinol Test $\mu$g Copper | | | Dinitrobenzene Test $\mu$g Copper | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.5 | 0.05 | 0.005 | 0.05 | 0.005 | 0.0005 |
| 589—1 H | Ash-free | + | + | ? | + | + | — |
| 589 Green Ribbon | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 589 Black Ribbon | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 589 White Ribbon | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 589 Blue Ribbon | ,, | + | + | — | + | + | — |
| 590 | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 589 Red Ribbon | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 507 | ,, | + | + | — | + | + | — |
| 410 | Ash-low | + | ? | — | + | ? | — |
| 604 | ,, | + | + | — | + | + | — |
| 404 | ,, | + | + | — | + | + | — |
| 598 | ,, | + | + | + | + | + | — |
| 597 | ,, | + | + | — | + | + | — |
| 497 | ,, | + | ? | — | ? | — | — |
| 602 | ,, | + | + | — | + | — | — |
| 602 ED | ,, | + | + | — | + | — | — |
| 402 | ,, | + | + | — | ? | — | — |
| 576 | ,, | + | + | — | + | — | — |
| 477 | Misc. | + | + | — | + | — | — |
| 595 | ,, | + | + | ? | + | + | — |
| 596 | ,, | + | + | ? | + | — | — |
| Shark Skin | ,, | — | — | — | — | — | — |

+ indicates an unambiguous positive test; — unambiguous negative test; ? indecisive test.

This test was also applied to smooth, packed surfaces of finely powdered calcium carbonate, magnesium carbonate, barium carbonate, titanium dioxide, zinc oxide and alumina. These substrates, except for alumina, were as sensitive as the best of the papers. With alumina 0.5 $\mu$g of copper could not be detected.

The copper-catalyzed reaction of o-dinitrobenzene with phenylhydrazine in alkaline solution reported by *Gurevich*[5], was then examined. The procedure in applying this test to the various filter papers was as follows. Five microliters of cupric chloride solutions containing 0.05, 0.005, 0.0005, and 0 $\mu$g of copper were delivered from an ultramicro pipet as before. The paper was then dried under a heat lamp and one drop of a 0.1 N sodium hydroxide solution, one drop of a 1% solution of o-dinitrobenzene in ether, and one drop of a 1% solution of phenylhydrazine in ether were added in that order to the center of each test spot. In the presence of copper, a purple color was formed in about one minute, which gradually changed to brown after about 15 minutes. The blank

did not develop an equivalent brown color until after about 12 hours. The results of the application of this test to various papers is shown in Table I.

The results in Table I indicate that the characteristics of the substrate have, at least, a ten-fold effect on the sensitivity of the two catalytic spot tests studied. These results indicate the desirability of testing new catalytic spot tests on a variety of papers. This supports the conclusion of *West* and *Hamilton*[1] from the results of other types of spot tests. It appears that, in general, the tests have a greater sensitivity on the "ash-free" papers than on the other grades.

The authors wish to thank Arthur D. Little, Inc., for their support of this work.

## Summary.

The results of the application of two catalytic spot tests to 22 grades of filter paper have been reported. The variation of sensitivity with the grade of filter paper was found to be at least ten-fold. In general, the "ash-free" grades of filter paper gave the highest sensitivity.

## Zusammenfassung.

Das Ergebnis der Ausführung zweier katalytischer Tüpfelproben auf 22 verschiedenen Arten von Filtrierpapier wird berichtet. Die Empfindlichkeit kann durch richtige Wahl des Papieres bis zu zehnfach gesteigert werden. Die aschefreien Papiere geben im allgemeinen die höchste Empfindlichkeit.

## Résumé.

On reproduit les résultats de deux essais catalytiques à la touches sur des papiers filtres de 22 qualités. On trouve que la sensibilité varie au moins de 1 à 10 suivant la qualité du papier. En général les qualités du papier filtre dites sans cendre donnent la plus grande sensibilité.

## Bibliography.

[1] *P. W. West* and *W. C. Hamilton,* Mikrochem. **38**, 100 (1951).
[2] *M. Lavoye,* J. Pharm. Belg. **3**, 889 (1949).
[3] *M. Y. Shapiro,* Zhur. Anal. Khim. **4**, 199 (1949).
[4] *R. H. Lambert,* Analyt. Chemistry **24**, 868 (1952).
[5] *A. A. Gurevich,* Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **82**, 431 (1952).

Département de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

# La photométrie directe sur papier du vanadium chromatographié.

Par

**A. Lacourt.***

Avec 7 figures.

*(Reçu le 3 mars 1955.)*

La plupart des aciers spéciaux qui renferment du vanadium, contiennent également du chrome. Les proportions relatives de ces deux éléments varient, la proportion de chrome étant toujours supérieure à celle du vanadium. Ces deux éléments migrent ensemble par chromatographie sur papier[1]. Le dosage du vanadium, préconisé antérieurement, par titrage direct sur papier est rendu impossible par suite de la présence du chrome. C'est pour résoudre ce problème de chromatographie quantitative que nous avons tenté ce dosage photométrique**.

Il existe en effet des dosages absorptiométriques ou polarographiques du vanadium élué du papier, mais la longueur de ces opérations ajoutée à celle de la chromatographie, enlève à celles-ci l'intérêt pratique, outre que le chrome interfère.

Le principe de cette photométrie réside dans le fait que l'on révèle à la surface du papier la tache de solution contenant le vanadium à doser. L'opacité créée ainsi est mesurable photoélectriquement (au photomètre ou au spectrophotomètre) et peut servir dans l'évaluation de concentrations de solutions inconnues.

Le fait de déposer la solution sur le papier, provoque en surface une concentration de celle-ci et lorsque l'on apporte le réactif révélateur il se produit une coloration ou un précipité finement divisé dans les capillaires du papier qui rend le test plus net qu'en solution. D'après *F. Feigl*[3],

* En relation avec ce travail, des travaux d'approche ont été faits par Mlle *Sommereyns*, Dr. Chim.

** La séparation du chrome et du vanadium est possible par électrophorèse, sur papier imprégné de solution alcoolique diluée, de sulfocyanure de potassium. Du point de vue pratique, la chromatographie est plus rapide[2].

l'oxine donne avec les vanadates un complexe noir, visible à la limite, à raison de 1 partie dissoute dans 100000 parties. La plus petite quantité absolue de vanadium détectable est d'après cet auteur 0,5 $\mu$g. Ce test étant simple, est réalisable facilement sur papier et la coloration du précipité obtenue doit être facilement photométrable[4]. Les *conditions standard de travail* comportent l'étude d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels, l'étude de la stabilité de la coloration. Il a été établi que dans les conditions adoptées, celle-ci est mesurable de façon reproductible endéans les 30 minutes qui suivent le moment de la révélation dans tous les cas. Pour des taches de vanadium non chromatographié, elle l'est encore deux jours après. Les taches chromatographiées perdent 17 à 18% de leur intensité après deux jours; et lorsque du chrome est présent dans le chromatogramme, la perte peut s'élever à 51% le premier jour et à 70% le troisième jour.

## L'appareillage.

Ce travail tout entier a été exécuté à l'aide d'un photomètre très rudimentaire, convenant très bien pour des investigations volantes, comme celles requises sur le terrain, en prospection. Il est constitué essentiellement d'un chariot mobile actionné par un bouton frontal et se déplacant millimètre par millimètre entre une fente éclairée et une cellule photoélectrique. La source lumineuse peut être une lampe d'auto de 32 watts, les impressions dues au passage de la tache colorée devant la cellule photoélectrique et résultant des différences d'opacité sont transmises à un galvanomètre sensible.

La mise au zéro du galvanomètre se fait arbitrairement avec du papier présentant un minimum d'opacité. Le papier lui-même présente une certaine opacité qui n'est pas très reproductible et qu'il faut dès lors déterminer pour chaque bandelette avant de faire le dépôt et la mesure de la tache. C'est ce que l'on appellera le «blanc-papier». Nous avons constaté que ce «blanc-papier» est beaucoup plus régulier après conditionnement ou chromatographie. La grandeur de la fente doit être réglée de manière à obtenir l'éclairage de toute la largeur de la tache à analyser, la longueur s'éclaire à mesure que défilent les différents niveaux de la tache. Le centrage de la tache doit donc être soigné. La cellule photoélectrique de l'appareil employé ici n'est pas très sensible aux différentes radiations, on peut dès lors travailler sans filtre le plus souvent.

## Technique opératoire.

La *solution à analyser* est mesurée à la microburette sensible horizontale ou à la pipette de précision. Le *volume* prélevé ($\pm$ 0,0002 ml) doit être celui qui a servi à l'établissement du diagramme de référence. On a

pu constater des différences sensibles dans les résultats de dosage de deux solutions contenant la même quantité de vanadium, dissoute dans des volumes différents (voir diagramme 4). Qu'il s'agisse d'une solution à doser directement, ou d'une solution à chromatographier, celles-ci sont toujours déposées sur du papier *conditionné*. Ce conditionnement se borne à dessécher le papier sur anhydride phosphorique pendant quelques jours. Les bandelettes de papier Whatman N° 4 découpées sur 12,5 cm × 1 cm portent un repère à 3,5 cm du bord supérieur où se fera le dépôt de la solution chlorhydrique de vanadium. Cette tache est séchée pendant 10 minutes sous lampe infra rouge (38—40°).

La *fente* du photomètre, éventuellement le *filtre* étant choisis, la languette de papier est placée sur le chariot mobile du photomètre, entre deux plaques de verre bien planes. Elle est centrée grâce à une cache de papier noir portant une fenêtre de 12 cm × 0,8 cm, collée sur le verre du chariot. On commence par déterminer le «*blanc-papier*» en réglant le zéro du galvanomètre sur la graduation 14 dans ce cas. C'est la déflection maximum que l'on obtient en interposant entre la source lumineuse et la cellule, le papier blanc. Toute trace sur le papier, provoquera une déflection moindre. On dispose ainsi pour les mesures de 140 unités d'échelle. Les blancs du papier représentent en moyenne de trois à cinq unités de l'échelle. Lorsqu'ils sont plus importants, c'est-à-dire lorsqu'ils atteignent de 8 à 10 unités et plus, les papiers sont rejetés.

Le blanc est déterminé sur du papier vierge lorsqu'il est destiné à la densitométrie d'une solution; lorsqu'il est destiné à celle d'une tache chromatographiée, ce blanc papier et un *blanc réactif* sont mesurés. Pour le blanc réactif, la bandelette porte un volume de la solution de base utilisée pour la mise en solution du vanadium et est chromatographiée. Cela ne se fait que sur du papier dont le blanc a été au préalable déterminé comme décrit plus haut. En général, le blanc réactif est nul. Pour la mesure de la tache, on procède de même et tient compte des blancs papier pour évaluer la valeur réelle de la déflection due à cette tache.

Le tableau suivant donne un exemple des calculs à faire pour connaître millimètre après millimètre la déflection galvanométrique réelle attribuable à la tache de vanadium.

Les déflections obtenues ainsi sont portées sur papier millimétré en ordonnée, les positions de la bandelette devant la fente étant portées en mm en abscisse. Ce mode opératoire permet de faire correspondre exactement les niveaux du papier au moment de la mesure du blanc et au moment de la densitométrie. En joignant les points du diagramme résultant de ces mesures, on obtient une courbe en cloche dont la surface en millimètres carrés définit la concentration de la tache (Diagramme I).

Tableau I. Calculs nécéssaires pour établir une surface à planimétrer.

| Position du chariot mm | Déviation due au papier | Blanc papier | Déviation en présence du vanadium | Calcul des déviations | Élongations portées sur diagramme | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 14,0 | 0,0 | 14,0 | 14,0 + 0,0 | 14,0 | |
| 12 | 13,6 | + 0,4 | 13,5 | 13,5 + 0,4 | 13,9 | |
| 14 | 13,1 | + 0,9 | 13,2 | 13,2 + 0,9 | 14,1 | |
| 16 | 13,4 | + 0,6 | 13,4 | 13,4 + 0,6 | 14,0 | |
| 18 | 13,5 | + 0,5 | 13,3 | 13,3 + 0,5 | 13,8 | |
| 20 | 13,5 | + 0,5 | 13,4 | 13,4 + 0,5 | 13,9 | |
| 22 | 13,2 | + 0,8 | 13,2 | 13,2 + 0,8 | 14,0 | |
| 24 | 13,9 | + 0,1 | 13,7 | 13,7 + 0,1 | 13,8 | |
| 26 | 14,0 | 0,0 | 14,0 | 14,0 + 0,0 | 14,0 | |
| 28 | 13,8 | + 0,2 | 4,9 | 4,9 + 0,2 | 5,1 | |
| 30 | 14,4 | — 0,4 | 2,7 | 2,7 — 0,4 | 2,3 | Localisation |
| 32 | 13,8 | + 0,2 | 2,4 | 2,4 + 0,2 | 2,6 | de la *Tache* |
| 34 | 13,7 | + 0,3 | 2,2 | 2,2 + 0,3 | 2,5 | |
| 36 | 13,0 | + 1,0 | 3,0 | 3,0 + 1,0 | 4,0 | |
| 38 | 14,2 | — 0,2 | 11,2 | 11,2 — 0,2 | 11,0 | |
| 40 | 14,0 | 0,0 | 14,0 | 14,0 + 0,0 | 14,0 | |
| 42 | 13,5 | + 0,5 | 13,6 | 13,6 + 0,5 | 14,1 | |
| 44 | 13,5 | + 0,5 | 13,5 | 13,5 + 0,5 | 14,0 | |
| 46 | 13,3 | + 0,7 | 13,4 | 13,4 + 0,7 | 14,1 | |
| 48 | 13,5 | + 0,2 | 13,8 | 13,8 + 0,2 | 14,0 | |
| 50 | 13,3 | + 0,7 | 13,2 | 13,2 + 0,7 | 13,9 | |

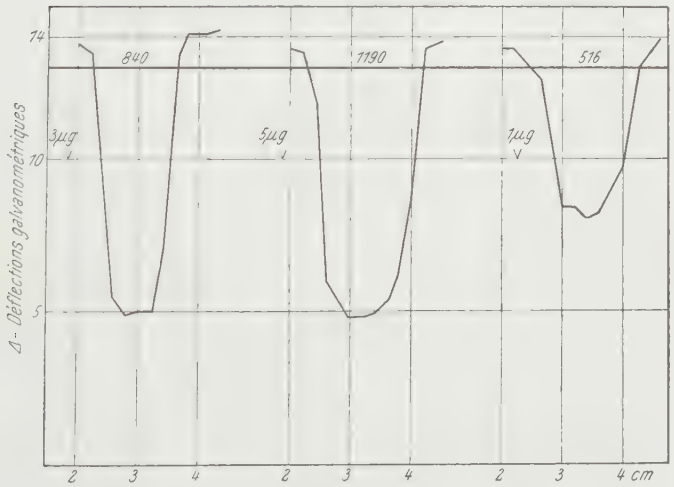



Fig. 1.

Cette concentration, s'il s'agit d'une solution inconnue peut être déterminée en traçant à l'aide de solutions de référence et dans les mêmes conditions opératoires, un *diagramme de référence* (Diagramme 3). Le tracé des

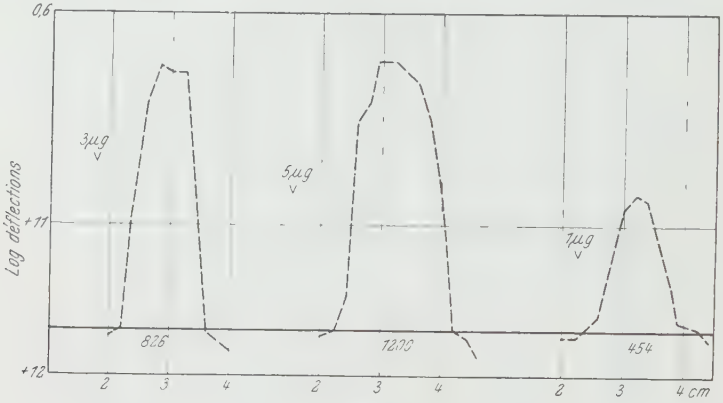



Fig. 2.

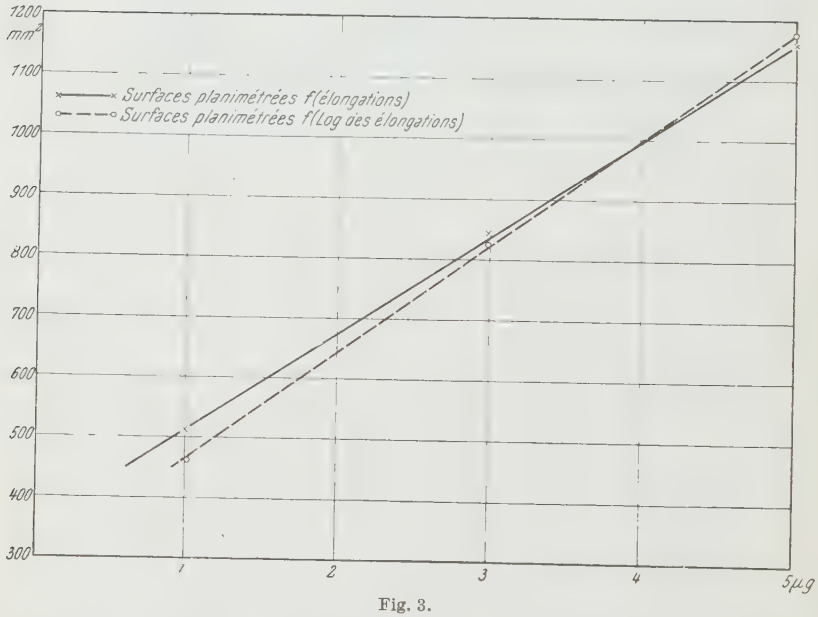



Fig. 3.

diagrammes est fait à l'aide des déflections galvanométriques corrigées pour le blanc papier. Les surfaces correspondantes obtenues en se servant des logarithmes des élongations, sont plus petites et présentent entre elles plus de discordances que dans la méthode adoptée (Diagramme 2).

Les diagrammes correspondant aux valeurs logarithmiques sont toujours inférieurs aux autres. On peut leur donner la préférence lorsque le travail se poursuit entre de grandes limites de concentration, parce qu'ils sont rectilignes. Nous ne nous sommes servis que des valeurs directes, arithmétiques, mais des diagrammes comparés sont quelquefois établis*.

## Facteurs susceptibles d'influencer les mesures.

### *I. Le mode de révélation.*

La couleur de la révélation, sa stabilité dans le temps et les éléments interférant sont des facteurs à envisager, dans cette technique.

Seule, la 8-hydroxyquinoléine donne avec les sels de vanadium un précipité noir-brun correspondant à $V^{+5}$.[3]

Le $Fe^{-3}$ donne un précipité vert-noir et l'uranyle un précipité rouge-brun qui par l'aspect pourraient se confondre avec l'oxyquinoléate de vanadium. Tous les autres éléments précipitables par l'oxyquinoléine donnent des précipités jaune ou jaune-verdâtre. C'est le cas pour les complexes du molybdène $[MoO_2(C_9H_6NO)_2]$ et du tungstène $[WO_2(C_9H_6ON)_2]$ qui ont même structure. La présence de chromate a pour effet de réduire l'oxine et de rendre obligatoire dans le dosage gravimétrique par l'oxyquinoléine, l'éloignement du chrome en solution[5].

Il convient de rechercher si la présence de chrome dans la tache de vanadium déposée sur le papier affecte aussi sa mesure photométrique.

La sensibilité de cette réaction est de 1,6 $\mu$g en milieu acétique à la dilution de 1 partie dans 600000 parties de solution[4]. Il existe d'autres réactifs plus sensibles d'identification[3]; ils sont difficilement utilisables dans le présent cas.

*La révélation* sur papier doit tenir compte de la présence en perspective du chrome et du vanadium simultanément dans les taches à doser. Elle doit tenir compte aussi que le vanadium ($V^{+5}$) est réduit par le papier en présence de chlorures à la température ordinaire. Pour révéler le vanadium, on commence donc par oxyder les éléments sur papier par de l'eau de brôme fraîche. La bandelette est exposée deux fois pendant 20 secondes à ces vapeurs. Entre les deux actions du brôme, se place une action aux vapeurs d'ammoniaque concentré. Lorsque le papier est ventilé, il est vaporisé à l'oxine acétique et séché 30 minutes sous lampe infra rouge vers 40°. La présence de brôme au moment de la vaporisation à l'oxine doit être évitée pour ne pas former de l'oxine dibrômé (brun). La lecture au photomètre se fait immédiatement après séchage (30 minutes après révélation). Les données qui suivent résultent toutes de ce mode de révélation.

---

* Toute la partie expérimentale a été réalisée par le technicien *A. Orban*.

### *II. L'attente entre la lecture et la révélation.*

Le papier, la présence du chromate en solution, et la chromatographie ont pour effet de modifier la teinte des taches révélées. Le tableau suivant donne les surfaces planimétrées correspondant aux cas examinés et exprime le vieillissement en perte % des surfaces mesurées après le temps choisi. La chromatographie *et* la présence de chrome activent l'affaiblissement de la révélation.

Tableau II. Vieillissement des taches d'oxinate de vanadium. Les solutions de vanadate sont 50% *v/v* chlorhydriques. La révélation a lieu comme décrit plus haut. Les surfaces données sont exprimées en mm².

| γg en solution dans 0,01 ml | Traitement | Attente après révélation surfaces en mm² après | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 30 min. | 1 jour | 2 jours | 3 jours |
| 1 V seul | non chromatographié | 263/227 | | 254/234 variations de surf. — 3,42% + 3,08% | |
| 3 V seul | chromatographié | 505/520 | | 420/424 variations de surf. — 16,83% — 18,46% | |
| 4 V seul | chromatographié | 650/570 | 593/560 variations de surf. — 8,76% — 1,75% | | |
| 1,6 V+Cr | chromatographié | 310/305 | 150/202 variations de surf. — 51,61% — 33,77% | | 92/111 variations de surf. — 70,32% — 63,60% |

### *III. Le volume de la prise deposée sur papier.*

La solution déposée à l'aide de la burette de précision, forme sur le papier une tache dont la surface varie selon le volume prélevé. Il est facile de comprendre qu'après révélation ces surfaces impressionnent différemment la cellule photoélectrique, même si ces taches se rapportent à des quantités identiques d'élément. Le tableau suivant rend compte des répercussions que comportent des variations de volumes dans la

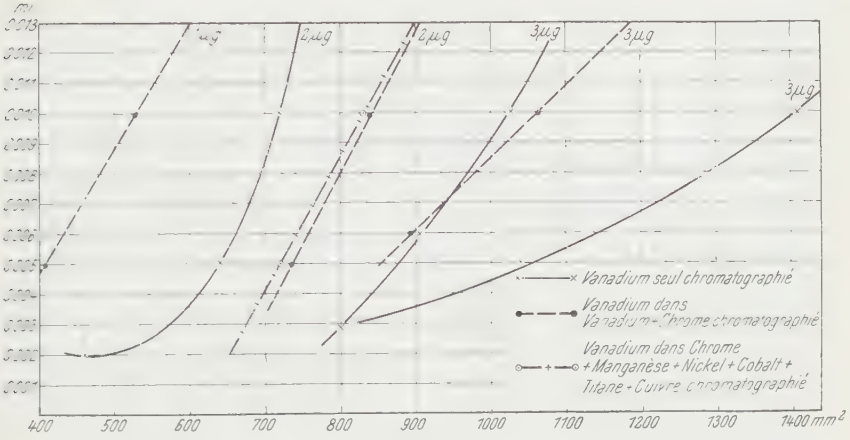



Fig. 4.

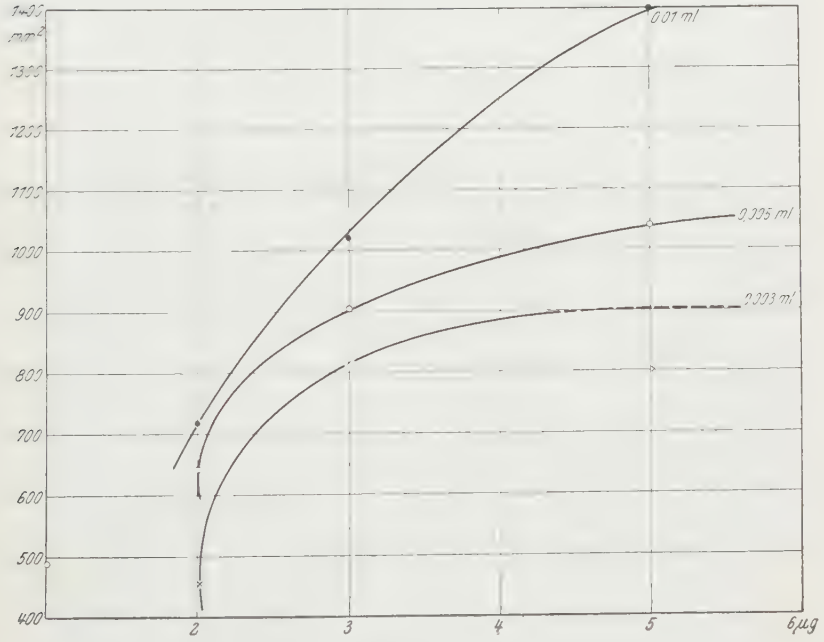



Fig. 5.

photométrie de 5—3 et 2 $\mu$g de vanadium chromatographié, seul en solution ou accompagné d'autres éléments. Il est donc de la plus haute importance de ne photométrer que des taches provenant de volumes connus de solutions et d'établir les diagrammes de référence pour un volume de prise constant.

Tableau III. Influence des volumes de prise sur la photométrie du vanadium chromatographié.

I. Vanadium seul en solution ($F = 0{,}5$ mm $\times$ 2 cm).

| Prise µg | Volume ml | Surfaces planimétrées en mm² (Diagramme 4) | | | | | Moyennes portées sur diagramme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,01 | 1430 | 1350 | 1414 | 1444 | | 1409 | |
| | 0,005 | 1010 | 1060 | 1054 | | (Diagramme 5) | 1041 | — 25,4% |
| | 0,003 | 810 | 790 | 806 | 800 | | 801 | — 25,0% |
| 3 | 0,01 | 1020 | 1090 | 960 | 1030 | | 1025 | |
| | 0,006 | 944 | 928 | 870 | 930 | | | |
| | | 916 | 940 | 878 | 912 | (Diagramme 5) | 903 | — 11,9% |
| | | 900 | 876 | 892 | 850 | | | |
| | 0,003 | 810 | 780 | 840 | 836 | | 816 | — 9,6% |
| 2 | 0,01 | 742 | 712 | 696 | 740 | | 722 | |
| | 0,005 | 644 | 630 | 658 | 630 | (Diagramme 5) | 640 | — 11,3% |
| | 0,002 | 442 | 464 | 448 | | douteux | 451 | — 29,6% |
| 1 | 0,005 | 488 | 520 | 470 | | (Diagramme 5) | 493 | |
| 0,5 | 0,005 | 190 | 212 | 182 | | (Diagramme 5) | 194 | |

Tableau IV.

II. Vanadium dans une solution contenant du vanadium et du chrome (quantités égales).

| Prise µg | Volume ml | Surfaces planimétrées en mm² | | | | | Moyennes portées sur diagramme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0,01 | 1086 | 1086 | 1068 | 1024 | | 1064 | |
| | 0,006 | 892 | 924 | 836 | 936 | (Diagramme 6) | 897 | — 15,7% |
| 2 | 0,01 | 844 | 880 | 810 | 820 | | 838 | |
| | 0,005 | 700 | 744 | 748 | 740 | (Diagramme 6) | 733 | — 12,5% |
| 1 | 0,01 | 560 | 570 | 500 | 486 | | 529 | |
| | 0,005 | 424 | 408 | 420 | 380 | (Diagramme 6) | 408 | — 22,9% |

Tableau V.

III. Vanadium dans une solution contenant six autres éléments. (Cr, Mn, Ni, Co, Ti, Cu en même quantité que le vanadium.)

| Prise µg | Volume ml | Surfaces planimétrées en mm² | | | | | Moyennes portées sur diagramme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0,005 | 704 | 734 | 714 | | | 717 | — 13,9% |
| | 0,01 | 786 | 856 | 860 | 830 | (Diagramme 7) | 833 | |

Le sens de la variation due au volume est inverse de celui auquel donne lieu un changement dans l'épaisseur de cuvette en absorptiométrie.

*IV. Les fentes et l'éclairage du photomètre.*

Les impressions de la cellule photoélectrique dépendent essentiellement des normes de l'appareillage. La lampe est de 32 watts et son emplacement est fixe à une certaine distance de la fente et de la bandelette. Les éléments qui sont variables sont la longueur et la largeur de la fente. On peut en plus faire varier la couleur du filtre placé devant la fente. Pour l'étude du vanadium, les filtres jaune ou rouge donnent des valeurs peu différentes. Pour permettre d'autres chercheurs de travailler avec le même appareil, les deux filtres ont été utilisés.

L'appareil qui a servi à l'étude du vanadium n'était pourvu que d'une seule fente de 0.5 mm sur 5 cm de long. L'effet dû au changement de la *largeur de la fente* n'a donc pas été étudié. La modification de la *longueur de la fente* s'est limitée à deux mesures : 0,5 cm et 2 cm de longueur. Cette étude sera reprise ultérieurement plus en détail.

*V. La forme des taches.*

Les taches révélées qui donnent lieu aux mesures les plus reproductibles sont celles de forme circulaire. Il est nécessaire qu'elles soient bien centrées sur la bandelette et vaporisées de manière uniforme. La tache ne peut être coupée par le bord du papier. En effet, dans ce cas la surface est incomplète et une concentration du sel se fait sur le bord du papier, ce qui fausse totalement les mesures.

Il est préférable de choisir un volume de solution à déposer sur le papier, qui laisse une trace inférieure en diamètre à la largeur de la bandelette. La chromatographie de partage qui a été pratiquée dans le présent travail[1] conserve aux taches chromatographiées leur forme parfaitement circulaire, c'est pourquoi nous avons choisi ce mode de chromatographie. D'autres modes de chromatographie ont été essayés, surtout ceux qui isolent le vanadium et le chrome, mais ceux-ci n'ont pu donner lieu à un développement photométrique à cause du manque de reproductibilité des mesures attribuable à la forme des taches[6].

## Établissement des diagrammes de réference pour la photométrie du vanadium.

Les solutions sont 50 % chlorhydriques *v/v* de vanadate de sodium et contiennent au départ 1 mg de vanadium par ml. C'est à partir de cette solution que les dilutions ont été faites pour obtenir les prises et les concentrations adéquates. Les mesures se font sur des papiers de 12,5 cm de long dont l'opacité est mesurée. Les prises sont prélevées

à la microburette horizontale et déposées sur du papier séché au moins 24 heures sur $P_2O_5$. Elles sont séchées, puis vaporisées lorsqu'il s'agit de solutions simples de vanadium.

Lorsque d'autres éléments sont présents, qui gêneraient la révélation, on procède à la chromatographie après avoir desséché la prise. Les conditions de la chromatographie sont décrites dans un article précédent[1]. Seule la chromatographie de partage a été expérimentée ici, la forme

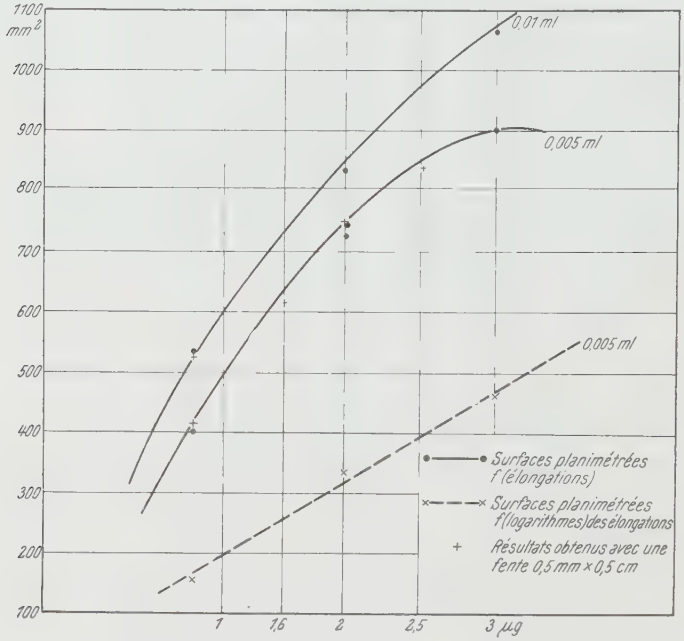



Fig. 6.

circulaire des taches se prêtant bien aux mesures. Chaque mesure photométrique est accompagnée d'une référence, c'est-à-dire d'une bandelette témoin, portant une prise connue en concentration et en volume pour l'élément à doser.

Les diagrammes de référence ont été établis de 1 à 3 ou 5 $\mu$g pour des solutions de vanadium chromatographiées, ne contenant que du vanadium (diagramme 5), contenant du vanadium et du chrome (diagramme 6) et contenant à côte du vanadium, six autres éléments en quantité égale à celle du vanadium (Cr, Mn, Ni, Co, Ti, Cu) (diagramme 7).

Tous les renseignements portés sur ces diagrammes de référence se rapportent à des prises de 0,005 à 0,006 ml et les chiffres sont consignés dans les Tableaux III, IV et V pour les diagrammes 5 et 6.

Pour le diagramme 7 relatif au dosage du vanadium chromatographié dans une solution contenant en outre 6 autres éléments, nous donnons ci-après les chiffres qui ont servi à son établissement.

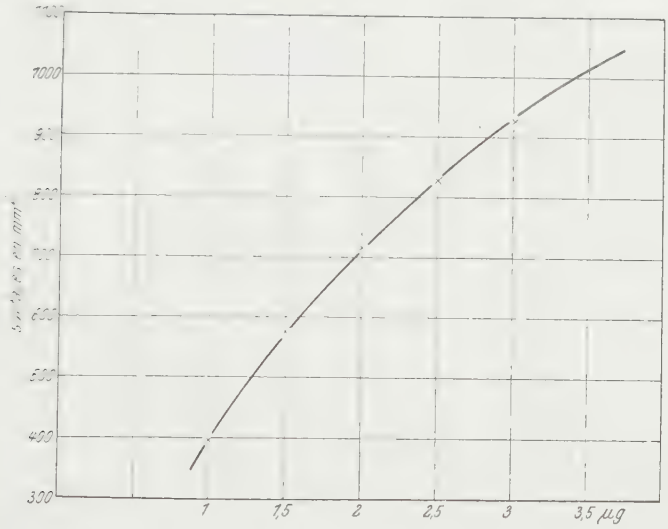



Fig. 7.

Tableau VI. Photométrie directe du vanadium chromatographié d'une solution contenant des quantités égales de Cr, Mn, Ni, Co, Ti, Cu (diagramme 7).

| Prise µg | Volume ml | Surfaces planimétrées en mm² | | | | Moyennes portées sur diagramme 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0,006 | 910 | 940 | 950 | 900 | 925 |
| 2,5 | 0,005 | 850 | 830 | 820 | | 833 |
| 2,0 | 0,005 | 704 | 734 | 714 | | 717 |
| 1,5 | 0,006 | 566 | 606 | 550 | | 574 |
| 1,0 | 0,005 | 410 | 392 | 364 | 406 | 393 |

*La reproductibilité du dosage de 3 µg de vanadium chromatographié,* dissous dans 0,006 ml a pu être calculée sur les chiffres donnés au Tableau III en unités (mm²) planimétrées. Il en résulte que l'erreur quadratique moyenne des 12 déterminations, représente $\pm$ 2,76%. On peut donc obtenir par cette technique simple une reproductibilité équivalente à celle de l'absorptiométrie.

**Étude de l'influence d'autres éléments en solution à côté du vanadium.**

Dans des conditions identiques de volume (0,005 à 0,006 ml), de fente (0,5 mm × 2 cm) des taches globales ont été planimétrées contenant des proportions variables de divers éléments à côté du vanadium. Les solutions sont chlorhydriques (1 : 1) et la prise renferme une quantité uniforme de vanadium (3,0 $\mu$g). Il a été intéressant dans certains cas de comparer des résultats de mesures sur des taches non chromatographiées à celles de taches chromatographiées.

Tableau VII.

| Éléments en solution à coté du vanadium | Non chromatographié | | Chromatographié | |
|---|---|---|---|---|
| | Surfaces planimétrées en mm² | | | |
| Référence de vanadium | 776/712/770/800 | Moyennes 764 | 900/876/892/850 | Moyennes 880 |
| + 3 $\mu$g de cobalt | 656/636/608/636 | 634 | 910/856/882/944 | 898 |
| + 3 $\mu$g de manganese | 742/700/674/738 | 714 | 728/744/758/772 | 750 |
| + 3 $\mu$g de nickel | 836/848/842 | 842 | 838/780/872/858 | 837 |
| + 3 $\mu$g de titane | 830/846/874/884 | 858 | 770/772/808/880 | 807 |
| + 3 $\mu$g de cuivre | 890/810/720/720 | 782 | 950/950/980/956 | 959 |
| + 3 $\mu$g de chrome | | | 892/924/836/936 | 897 |
| + 500 $\mu$g de cobalt + Cr, Mn, Ni, Ti (3 $\mu$g) | | | 740/790/760/830 | 780 |
| + 500 $\mu$g de manganese + Cr, Ni, Co, Ti (3 $\mu$g) | | | 928/920/958/882 | 922 |
| + 500 $\mu$g de nickel + Cr, Mn, Co, Ti (3 $\mu$g) | | | 192/290/270/260 | 253 |
| + 200 $\mu$g de titane + Cr, Mn, Ni, Co (3 $\mu$g) | | | 188/224/212/242 | 218 |
| + 500 $\mu$g de chrome + Mn, Ni, Co, Ti (3 $\mu$g) | | | 1120/1020/1180/1320<br>1590/1380/1550/1526 | 1160<br>1511 |
| + 250 $\mu$g de chrome + Mn, Ni, Co, Ti (3 $\mu$g) | | | 810/820/864/890 | 846 |
| 3 $\mu$g de V + Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Ti | | | 910/940/950/900 | 925 |

On voit que le nickel, le titane et le chrome, lorsqu'ils sont présents en grande quantité dans la solution, affectent la révélation et la mesure. Lorsque les six éléments sont tous présents en quantités égales, la mesure

n'est pas affectée au-delà de 5%. Des influences se compensent dans ce cas, car dans les solutions de deux sels présents en mêmes quantités, on observe des écarts parfois beaucoup plus grands d'avec la référence de vanadium. On ne peut donc concevoir ce procédé de mesure d'une concentration inconnue du vanadium que pour autant que l'élément se trouve isolé en solution ou dans la tache chromatographique. On peut aussi s'en servir pour doser le vanadium dans des solutions où la quantité massive des autres éléments reste pratiquement constante (au cours d'une purification).

Pour la prospection, des indications susceptibles d'être utilisées ne seront valables qu'après chromatographie.

On peut, en résumé, conclure que pour doser le vanadium en présence de chrome ou d'autres éléments, dans une tache chromatographique revélée, la photométrie n'est pas la solution. Dans certains cas seulement, lorsque le vanadium est seul dans la tache chromatographiée, on peut se servir de ce moyen de dosage. Il présente alors sur la titrimétrie, l'avantage de laisser après analyse, une pièce à conviction, toujours encore utilisable.

**Résumé.**

La photométrie du vanadium chromatographié ou non, déposé sur le papier et révélé à l'état d'oxinate est un procédé reproductible pour 3 $\mu$g de cet élément à $\pm$ 2,76% près. Les facteurs influençant la mesure sont étudiés, notamment le vieillissement des taches et la présence en solution d'autres éléments. Les éléments qui sont susceptibles de se trouver avec le vanadium chromatographié provenant d'une solution d'acier ont spécialement été examinés. Il n'est pas possible d'adapter ce procédé de mesure à ce cas.

**Zusammenfassung.**

Die photometrische Bestimmung des chromatographierten oder nicht chromatographierten, auf Papier aufgetragenen Vanadiums nach dessen Überführung in das Oxinat läßt sich für 3 $\mu$g mit $\pm$ 2,76% reproduzieren. Die die Messung beeinflussenden Faktoren wurden untersucht, besonders die Alterung der Flecke und die Gegenwart anderer Elemente in der Lösung. Besonders wurden jene Elemente geprüft, die sich bei der chromatographischen Trennung einer Stahllösung mit dem Vanadium vergesellschaftet finden können. Es ist nicht möglich, dieses Bestimmungsverfahren solchen Fällen anzupassen.

**Summary.**

The photometry of vanadium, chromatographed or not, deposited on the paper as the oxinate, is a reproducible process for 3 $\mu$g of this element within $\pm$ 2.76% approximately. The factors influencing the measurement have been studied, especially the aging of the stains and the presence in

solution of other elements. The elements which are likely of being found along with the chromatographed vanadium from a steel have been investigated in particular. It is not feasible to adapt this determination procedure in this case.

**Bibliographie.**

[1] *A. Lacourt* et *G. Sommereyns*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 605.

[2] *R. Dhyne*, Thèse de Licence en chimie, juillet 1954, Université de Bruxelles, Faculté des Sciences.

[3] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I. Inorganic Applications. Amsterdam: Elsevier. 1954.

[4] *R. Berg*, Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin (Oxin) und seiner Derivate. Stuttgart: F. Enke. 1938.

[5] *O. Hackl*, Z. analyt. Chem. **109**, 91 (1937).

[6] *F. H. Pollard* et *J. F. W. Mc Omie*, Chromatographic Methods of Inorganic Analysis. Londres: Butterworths Scientific Publications. 1953.

Laboratoires de chimie analytique de la Faculté des Sciences et du Conseil supérieur de la recherche scientifique. Madrid. Espagne.

# Sur le dosage colorimétrique du soufre libre.

Par

**F. Burriel-Martí** et **S. Jiménez-Gómez.**

Avec 6 figures.

*(Reçu le 11 mars 1955.)*

En faisant une revue des méthodes colorimétriques pour doser le soufre libre dans différentes substances, pour le compte de la Commission des Réactions analytiques de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, on a trouvé que les méthodes réunissant les conditions de rapidité, précision, sensibilité et sélectivité sont peu nombreuses. Celles qui sont basées sur la transformation du soufre en composés de différents degrés d'oxydation[1-4] exigent quelquefois une série d'opérations préalables au dosage; parfois, elles présentent un grand nombre d'interférences[1]. La réaction du soufre colloïdal libre, en milieu cétonique, avec des solutions concentrées de soude ou de potasse se montre d'une grande sensibilité mais la coloration n'est stable que pendant quelques secondes[5,6]. Le dosage par absorption ultraviolette[7] demande l'absence d'autres composés du soufre qui présentent des bandes d'absorption dans la même région que le soufre élémentaire. Cependant, on a trouvé d'une grande utilité les méthodes basées sur la turbidimétrie du soufre colloïdal dans des suspensions d'oléate de sodium[8] ou dans la pyridine suivant *Halphen*. *Peyron*[9,10] a développé une méthode pour obtenir la dispersion colloïdale de soufre, basée sur la théorie du changement de dissolvant. Le procédé consiste à extraire le soufre avec la pyridine, la quinoléine, l'aniline, etc. puis à verser la solution dans une autre substance, habituellement l'eau, dans laquelle le soufre est insoluble. On obtient de cette façon une dispersion colloïdale que l'on peut doser par turbidimétrie. La méthode est rapide et simple ce qui a conduit à la vérifier expérimentalement.

On a préparé pour cela diverses solutions-types dans la pyridine avec les teneurs 0,2, 0,6, 1,0, 1,4, 1,8 et 2,2 mg/ml, valeurs qui sont

toutes comprises dans l'intervalle de dosage signalé par l'auteur. On a choisi la pyridine parce qu'elle dissout aussi bien le soufre cristallisé que le soufre amorphe et parce qu'elle est très soluble dans l'eau. Les mesures turbidimétriques ont été réalisées avec l'appareil de Spekker. Dans les premiers essais, on obtient la dispersion colloïdale en prenant 1 ml de solution type que l'on dispose ensuite dans 11 ml d'eau exactement. De cette façon, on a fait une étude du filtre, vérifiant que le numéro 604 vert Ilford est celui qui donne la plus grande sensibilité. Dans ces conditions, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles; on observe

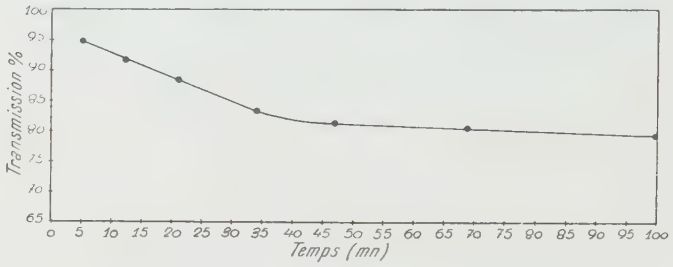



Fig. 1.

aussi que la turbidité de la solution augmente avec le temps. L'étude expérimentale de ce facteur temps réalisée avec 1 ml de la solution pyridinique contenant 1,0 mg de soufre par ml a donné les résultats suivants:

| Temps en mn ..... | 5 | 12 | 21 | 34 | 52 | 69 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Transmission % ... | 94,5 | 91,5 | 88,7 | 83,1 | 81,4 | 80,7 | 79,2. |

On voit sur la Fig. 1 que l'augmentation de l'opacité avec le temps est très considérable jusque 35 minutes. Muni de ces résultats, on a fixé à 60 minutes le temps nécessaire pour obtenir la dispersion. De cette façon, on peut affirmer que des erreurs de temps de $\pm$ 10 minutes se traduisent seulement par des erreurs de $\pm$ 0,5 unité de transmission.

Une fois connue l'influence du temps, on a tracé le graphique type avec les conditions suivantes de travail.

| Solution de pyridine: | 1 ml | Eau: | 10 ml |
|---|---|---|---|
| Temps: | 60 mn | Ecran: | Ilford vert 604. |

Les résultats obtenus sont portés en 1 sur la Fig. 2 où l'on voit que la loi de *Beer* est vérifiée dans l'intervalle signalé par les auteurs (0,2 à 2,2 mg de soufre).

Pour voir l'influence de la quantité du dissolvant d'échange sur la pente de la droite, on a pris des solutions types de 1 ml renfermant 1 mg de soufre par ml auxquelles on a ajouté des quantités de plus en plus grandes d'eau. On voit alors que l'opacité de la dispersion augmente

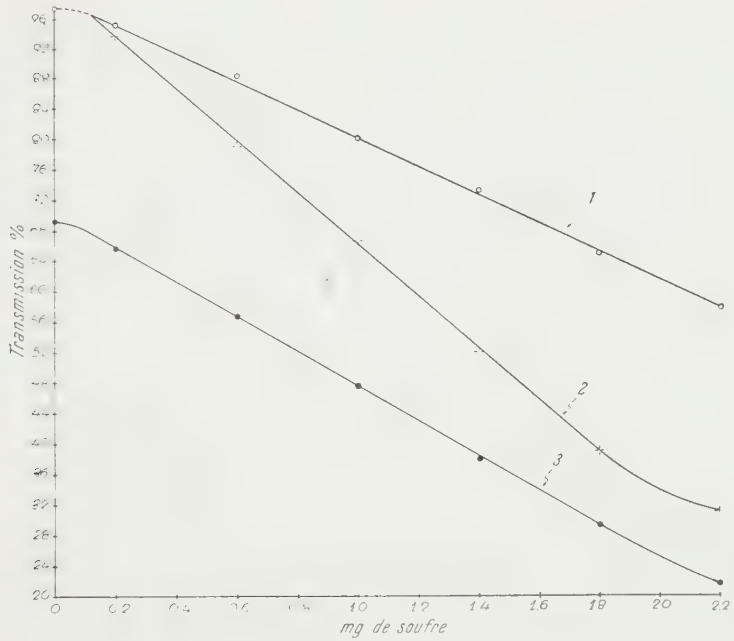



Fig. 2.

rapidement jusqu'à ce qu'on ait ajouté 3 ml d'eau. Entre 3 et 5 ml. l'augmentation de l'opacité par le nouveau soufre dispersé se compense; à partir de 6 ml la dispersion du soufre est totale et la transmission augmente (fig. 3). Il est alors nécessaire de répéter le graphique type en employant maintenant 6 ml d'eau.

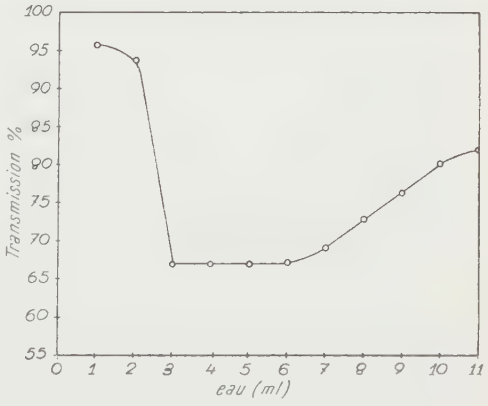



Fig. 3.

Le graphique 2 (Fig. 2) a été obtenu de cette façon; on y voit une augmentation notable de la pente par rapport au graphique 1, ce qui suppose une amélioration importante de la sensibilité de la méthode. Il faut seulement signaler que l'intervalle dans lequel s'applique la loi de *Beer* se rétrécit un peu, jusqu'à 1,8 mg de soufre, ce qui ne change pas le dosage d'ailleurs car la pente des graphiques dans l'intervalle 1,8 à 2,2 mg reste semblable dans les deux cas.

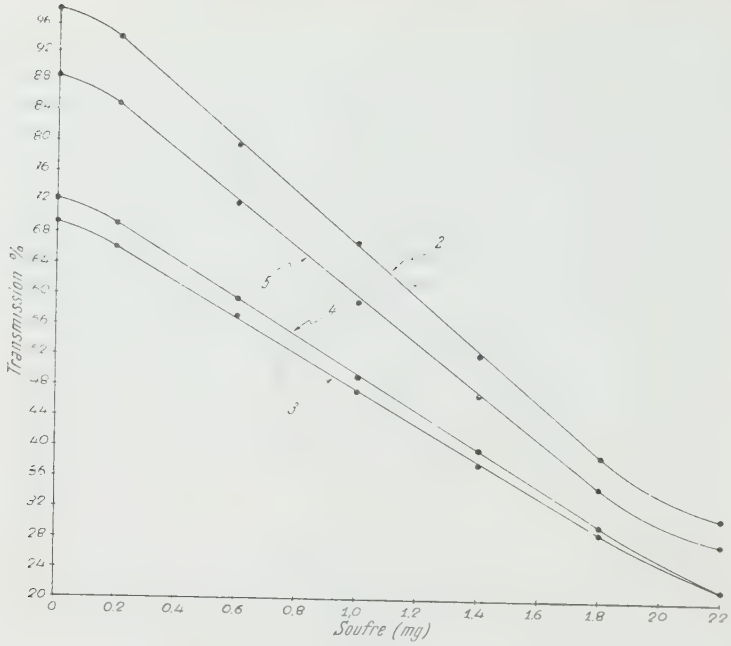



Fig. 4.

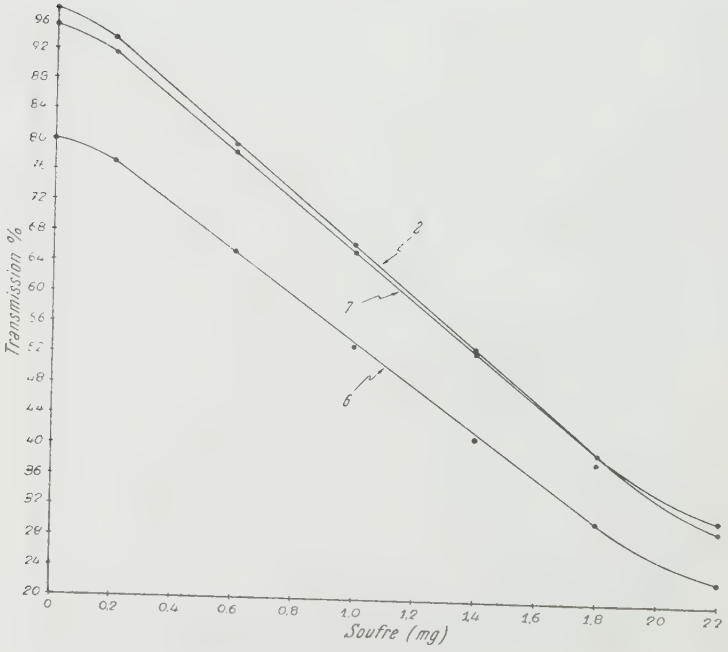



Fig. 5.

Comme dissolvant d'échange, on a également utilisé[9] une solution de caséine à 1 %: nous l'avons expérimentée avec les conditions nouvelles car on espérait que son action de stabilité sur la dispersion colloïdale permettrait de situer le point correspondant à 2,2 mg de soufre dans la zone droite du graphique 3 (Fig. 4); on observe que la ligne a perdu sa courbure par les deux extrémités tout cela ayant été fait au prix d'une perte de pente par rapport à celle de la courbe obtenue avec l'eau

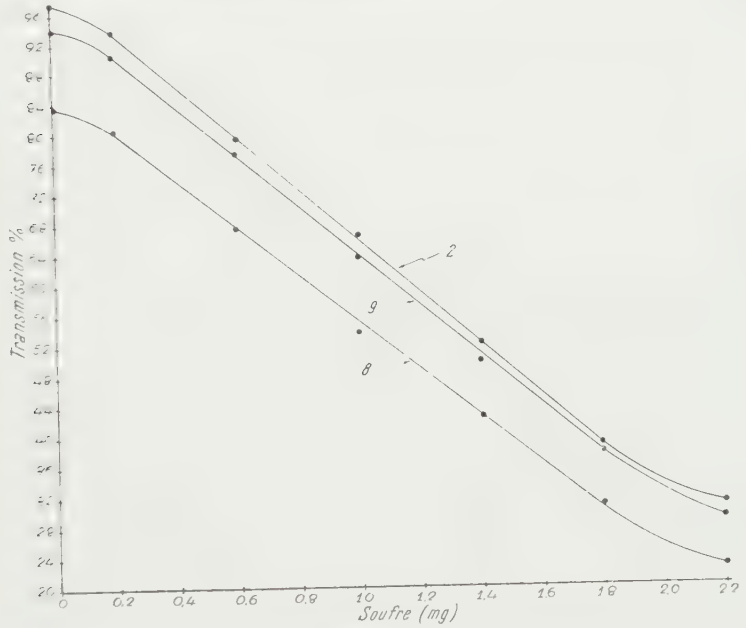



Fig. 6.

(graphique 2). Les courbes 4 et 5 (Fig. 4) ont été obtenues avec des dissolutions de caséine à 0,5 et 0,1 % et comme il était à prévoir, à mesure que sa concentration diminue, le graphique ressemble de plus en plus à celui de l'eau. Il ne semblait pas pourtant indiqué de conseiller l'emploi du stabilisant.

On a étudié aussi le comportement des solutions de gélatine à 0,5 et 0,1 %, graphiques 6 et 7 (Fig. 5) et d'agar-agar de même richesse, graphiques 8 et 9 (Fig. 6): on arrive à des conclusions semblables à celles qu'on a trouvées avec les dissolutions de caséine, mais leur influence est plus faible.

## Conclusions.

1° Comme conséquence de l'étude réalisée, on propose la méthode suivante. On pèse une quantité de substance à doser contenant environ

5 mg de soufre libre; on la dissout dans 5 ml de pyridine en la maintenant pendant une heure à 60°, au bain-marie, en agitant de temps en temps. On filtre et l'on verse 1 ml de liqueur filtrée dans 7 ml d'eau distillée. La dispersion colloïdale ainsi obtenue est colorimétrée en cuve de 1 cm à l'absorptiomètre Spekker avec écran vert Ilford 604.

2° L'emploi des solutions stabilisantes n'est pas conseillé. A concentration égale, l'influence de la caséine est plus notable que celle de la gélatine et de l'agar-agar.

**Résumé.**

On fait une revue du dosage du soufre libre par échange du dissolvant en modifiant les conditions proposées précédemment pour obtenir une plus grande sensibilité. On essaie diverses solutions stabilisantes, mais on ne trouve pas d'améliorations notables.

**Zusammenfassung.**

Es wird über die Bestimmung von freiem Schwefel berichtet. Durch Wahl anderer Lösungsmittel und Veränderung früher vorgeschlagener Versuchsbedingungen wurde getrachtet, größere Empfindlichkeit zu erzielen. Verschiedene Lösungsmittel wurden zur Stabilisierung der kolloidalen Dispersion herangezogen, jedoch wurden keine bemerkenswerten Verbesserungen erreicht.

**Summary.**

The determination of free sulfur has been reviewed. The conditions proposed previously have been modified by using other solvents in the hope of obtaining a greater sensitivity. Various stabilizing solutions have been tried but no notable improvement has been found.

**Bibliographie.**

[1] *F. Snell* et *C. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II. New York: Van Nostrand. 1953. p. 772.
[2] *E. A. Karzhavina*, Zavodskaya Lab. **14**, 16 (1948).
[3] *G. Geuse*, Arch. Eisenhüttenwes. **19**, 25 (1948).
[4] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).
[5] *H. Garcia Fernandez*, C. r. acad. sci., Paris **224**, 344 (1947).
[6] *H. Garcia Fernandez*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 1908 (1948).
[7] *N. G. Heatley* et *E. J. Page*, Analyt. Chemistry **24**, 1854 (1952).
[8] *G. Lemate*, *G. Boinot* et *E. Kahane*, C. r. soc. biol. France **96**, 1211 (1927).
[9] *L. Peyron*, C. r. acad. sci., Paris **222**, 740 (1946).
[10] *L. Peyron*, Bull. soc. chim. France [5] **15**, 482 (1948).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen
und der Medizinischen Klinik der Universität Köln.

# Beiträge zur Methylimidbestimmung.

5. Mitteilung.

## Die gerätetechnische Seite als mögliche Fehlerquelle der Mikro-Alkylimidbestimmung; gleichzeitig Angabe eines neuen vereinfachten Gerätes.

Von

**Fr. Franzen** und **H. Pauli.**

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 14. März 1955.)*

In vorausgegangenen Mitteilungen wurden die Verwendung ungeeigneter (natriumthiosulfathaltiger) Waschflüssigkeiten[1-3] sowie die thermische Zersetzung von Alkyljodid (bei höherem Erhitzen als 300°)[4] als wesentliche Fehlerquellen der Alkylimidbestimmung nachgewiesen.

Als Ursache unkontrollierbarer Minusfehler bleibt schließlich ein gerätetechnischer Faktor zu besprechen, der vor allem in einem zu *langen aufsteigenden Siederohr* gegeben ist.

Uns fiel auf, daß Substanzen, deren quaternäre Ammoniumverbindungen vorwiegend bei höheren Temperaturen quantitativ gespalten werden, zunächst nicht gleich gute Analysenergebnisse zeigten wie andere Verbindungen. Nach Ausschluß anderer Fehlerquellen konnten als Ursache hierfür die physikalisch-chemischen Vorgänge im Siederohr während des Erhitzens ermittelt werden. In den beiden gebräuchlichsten Gerätetypen zur Methylimidbestimmung, dem älteren nach *Pregl*[5] und dem neueren nach *Friedrich*[6,7], geht bekanntlich aufsteigend vom Siedekölbchen ein verhältnismäßig langes Siederohr ab, das seinerseits in das Mittelstück übergeht. In diesem Siederohr verbleibt auch nach „vollständiger" Abdestillation der Jodwasserstoffsäure immer noch ein gewisser Teil Säure, der fortwährend destilliert und kondensiert und mit steigender Temperatur thermisch dissoziiert. Von diesen Vorgängen wird nun das aus der quaternären Ammoniumverbindung freigewordene Alkyljodid insofern betroffen,

als es durch eine entsprechend längere Verweildauer im Siederohr bzw. durch die dortige Anwesenheit von Jodwasserstoff namentlich bei höheren Temperaturen der Gefahr einer thermischen Zersetzung ausgesetzt ist. Hierdurch finden kleinere Prozentschwankungen* im Analysenergebnis (Minusfehler) ihre Erklärung. Die Richtigkeit dieser Auffassung findet einmal ihre Bestätigung in der in unserer 4. Mitt.[4] analytisch belegten Tatsache, daß der Grad der thermischen Zersetzung von Alkyljodid bei Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure größer ist (s. hierzu auch *Ogg*[8]); zum anderen gelingt es mit einem gemäß den besprochenen Vorgängen abgeänderten Gerät mühelos, absolut einwandfreie und stets reproduzierbare Analysenergebnisse zu erzielen.

Geräteanordnungen zur Bestimmung $=NCH_3$-haltiger Verbindungen sind von *Herzig* und *Meyer*[9,10], *Pregl*[5], *Edlbacher*[11], *Friedrich*[6,7], *Slotta* und *Haberland*[12], *Furter*[13] sowie von *Fierz-David* und Mitarb.[14] angegeben worden; sie unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art bzw. Zahl der Siedekölbchen, die Maßnahmen zur Kondensation bzw. Absorption der Jodwasserstoffsäure sowie durch die Anordnung bzw. Zahl der Vorlagen. Es würde zu weit führen, auf Einzelheiten kritisch einzugehen.

Der Entwicklung des nachfolgend kurz zu besprechenden Gerätes lag eine dreifache Zielsetzung zugrunde:

1. das lange aufsteigende Siederohr der bisher gebräuchlichen Geräte zwecks Vermeidung unkontrollierbarer Analysendefizite (s. oben) in Wegfall zu bringen,

2. das Innenvolumen des Gerätes im Hinblick auf eine kurze Analysendauer so gering wie möglich zu halten,

3. die Geräteanordnung hinsichtlich des Analysenablaufs belastungsfähig, hinsichtlich der Handhabung so einfach wie möglich zu gestalten.

Das in Abb. 1 wiedergegebene Gerät besteht aus folgenden Hauptstücken: Siedekölbchen, Aufnahmegefäß für die abdestillierte Jodwasserstoffsäure, Wäscher und Vorlage. In das Siedekölbchen führt ein seitliches Ansatzrohr zum Einbringen der Substanz bzw. zum Einleiten von Kohlendioxyd. Der Querdurchmesser dieses Ansatzrohres ist weit gehalten, um ein verlustloses und bequemes Einbringen der zu bestimmenden Substanz (z. B. in Mikro-Wägekörbchen) zu gewährleisten; nach Beschickung des Kölbchens wird in dieses Ansatzrohr ein möglichst eng sitzender Massivglasstab zur Volumenverdrängung eingeführt. Der Verschluß des Ansatzrohres nach außen erfolgt durch einen Schliff, durch den auch der Kohlendioxydstrom in das System eingeleitet wird. Unter Vermeidung eines aufsteigenden Schenkels geht vom Siedekölbchen ein nach unten geneigtes Destillationsrohr ab, in dem sich die abdestillierte

* Die kurz skizzierten Vorgänge sind zusätzlich bis zu einem gewissen Grade vom Tempo des $CO_2$-Stroms sowie von der Destillationstechnik des Experimentators abhängig.

Jodwasserstoffsäure kondensiert, um anschließend in das Aufnahmegefäß abzufließen. Die Länge dieses Destillationsrohres ist so gewählt, daß die Kondensation der lebhaft überdestillierenden Säure noch $1^1/_2$ bis 2 cm vor dem Jodwasserstoff-Aufnahmegefäß erfolgt. Dessen Größe ist

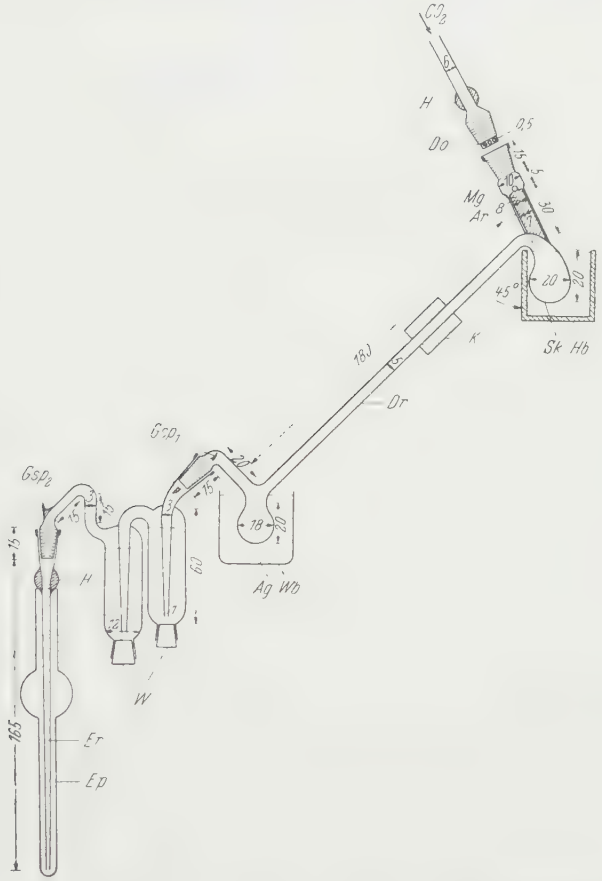



Abb. 1. Gerät zur Alkylimid-Bestimmung ($^1/_2$-natürliche Größe; Abmessungen in mm). *H* = Halterung (zur besseren Handhabung der Schliffe), *Dö* = Durchtrittsöffnung für $CO_2$; *Mg* = Massivglasstab; *Sk* = Siedekölbchen; *Hb* = Heizbad; *K* = Kork (Stativklemme); *Dr* = Destillationsrohr; *Ag* = Aufnahmegefäß, *Wb* = Wärmebad; *W* = Wäscher, *Er* = Einleitungsrohr; *Ep* = Eprouvette (Vorlage); $Gsp_1$ = Glassporn zur Schliffarretierung; $Gsp_2$ = Glassporn zur Befestigung der Vorlage.

so bemessen, daß es nach beendeter Abdestillation der Säure gefüllt ist; dadurch wird ein toter Raum vermieden. Es folgt die Waschvorrichtung, die aus zwei hintereinandergeschalteten Wäschern besteht; diese bereits von *Edlbacher*[11] empfohlene Anordnung ist zu einer hinreichenden Absorption des im Kohlendioxydstrom unerwünscht weit mitgeführten Jod-

wasserstoffs (s. 1. Mitt.[1]) unbedingt erforderlich. Aus dem gleichen Grunde füllen wir in jeden Wäscher 4 ml Waschlüssigkeit*. Schließlich folgen Einleitungsrohr und Vorlage. Bei den bisher gebräuchlichen Gerätetypen hatte das Einleitungsrohr oben eine (durch Kork, Gummistopfen, Wasserstopfen oder Schliff zu verschließende) Öffnung, um nach Beendigung der Destillation auch von innen nachgewaschen werden zu können. Zwecks Vermeidung eines toten Raums haben wir auf diese obere Öffnung verzichtet und das Einleitungsrohr durch einen Schliff mit dem Wäscher verbunden; zum Nachspülen trennen wir das Einleitungsrohr vom übrigen Gerät. Was die Zahl der erforderlichen Vorlagen betrifft, so genügt eine, sofern man die Vorlage nach *Vieböck* und *Brecher*[15] (Brom in Eisessig-Acetatgemisch) verwendet**.

Die Abmessungen des Gerätes sind so gering als möglich gehalten (Einzelheiten s. Abb. 1). Dadurch war es möglich, die *Analysendauer* wesentlich zu verkürzen. Mit dem in Abb. 1 wiedergegebenen Gerät führen wir nunmehr drei Destillationen à 15 Minuten durch*** und erzielen dabei quantitative Ergebnisse. Gerade diese Verkürzung der Analysendauer ist für die bislang etwas zeitraubende Alkylimidbestimmung ein besonders erfreulicher Fortschritt.

Beleganalysen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Theobromin*: | eingewogen | 7,2 mg | *Novocain*: | eingewogen | 14,8 mg |
| | gefunden | 7,14 „ | | gefunden | 14,75 „ |
| | eingewogen | 9,8 „ | | eingewogen | 15,4 „ |
| | gefunden | 9,83 „ | | gefunden | 15,42 „ |
| *Kreatin*: | eingewogen | 8,2 „ | *Kreatinin*: | eingewogen | 6,5 „ |
| | gefunden | 8,16 „ | | gefunden | 6,51 „ |
| | eingewogen | 5,9 „ | | eingewogen | 10,3 „ |
| | gefunden | 5,87 „ | | gefunden | 10,2 „ |

* Die Wasserlöslichkeit der Alkyljodide (Methyl-, Äthyl- und Propyljodid) ist an sich, insbesondere aber unter den gegebenen Analysenbedingungen so gering, daß die Zwischenschaltung der genannten Menge an Waschflüssigkeit bedenkenlos erfolgen kann.

** Die Umsetzung von Methyl- und Äthyljodid mit dem Brom der Vorlage erfolgt so schnell, daß wir sie selbst bei einer $CO_2$-Blasenfolge von 200 bis 250/min noch als quantitativ nachweisen konnten. Damit wäre auch an sich die in allen Arbeitsvorschriften wiederkehrende Anleitung, in der Vorlage jeweils nicht mehr als 1 bis 2 Blasen pro Vorlage (das sind etwa 60 bis 80 Blasen pro Minute) aufsteigen zu lassen, hinfällig; es empfiehlt sich jedoch aus einem anderen Grunde, diese Vorschrift beizubehalten: das Tempo des Kohlendioxydstroms ist für die Größe des Analysenblindwertes, d. h. für die Menge des von der Waschvorrichtung nicht absorbierten Jodwasserstoffs mitverantwortlich.

*** Auch durch eine wesentlich länger dauernde 1. Destillation (auch unter Anwendung von Katalysatoren, Lösungsmitteln oder frisch regenerierter Jodwasserstoffsäure) ist eine quantitative Erfassung des über Stickstoff gebundenen Alkyls nicht zu erreichen; hierzu ist eine wiederholte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (2. und 3. Destillation) erforderlich.

Wir verwenden Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7, Platintetraeder als Siedesteinchen, *Wood*sches Metall als Heizbad. In das Erhitzungskölbchen geben wir zusätzlich zur Einwaage etwa die zehnfache Menge Ammoniumjodid. Zur völligen Übereinstimmung zwischen Kölbcheninnen- und Heizbadtemperatur achten wir darauf, daß das Siedekölbchen ganz in *Wood*sches Metall eingetaucht ist. Die Jodwasserstoffsäure destillieren wir in 5 bis 7 Minuten über. Anschließend erhitzen wir den Kölbchenrückstand auf 300°, verbleiben 15 Minuten auf dieser Temperatur und schließen die 2. bzw. 3. Destillation an. Nach Beendigung jeder Destillation, d. h. nach Herausnahme des Siedekölbchens aus dem Heizbad leiten wir für 5 Minuten einen lebhaften Kohlendioxydstrom durch das System (etwa 200 Blasen/min), um alles im Geräteinnern etwa noch befindliche Alkyljodid quantitativ in die Vorlage überzutreiben. Während der Destillationen ist das Jodwasserstoff-Aufnahmegefäß in ein auf 70 bis 80° gehaltenes Wasserbad getaucht, um eine Kondensation bzw. Lösung von Alkyljodid in der dort befindlichen Jodwasserstoffsäure und damit ein Analysendefizit zu verhindern. Die Rückgabe der Jodwasserstoffsäure ins Siedekölbchen zur 2. bzw. 3. Destillation erfolgt nach vorheriger Trennung der durch Schliff verbundenen Geräteteile unter entsprechender Neigung des Destillationsrohres. Analysenblindwert[1,*], Vorlagenleerwert[1] sowie der Faktor der zur Titration verwendeten Thiosulfatlösung werden laufend kontrolliert.

Unter Berücksichtigung der in Mitt. 1 bis 5 besprochenen Minus- und Plusfehlerquellen der $=NCH_3$-Bestimmung und Verwendung eines geeigneten Gerätes gelingt es mühelos, voll zufriedenstellende und stets reproduzierbare Analysenergebnisse zu erzielen.

## Zusammenfassung.

Als letzte Fehlerquelle der Alkylimidbestimmung wird die gerätetechnische Seite besprochen. Vor allem das lange aufsteigende Siederohr der bisher gebräuchlichen Gerätetypen führt unter Erschwerung des Abtransportes der Reaktionspartner bzw. des Reaktionsproduktes zu physikalisch-chemischen Vorgängen, die namentlich bei höheren Temperaturen durch thermische Zersetzung von Alkyljodid unkontrollierbare Analysendefizite bedingen.

Es wird ein neues einfaches Gerät zur Alkylimidbestimmung angegeben, das unter Vermeidung gerätetechnischer Fehlerquellen auch eine Verringerung des Gesamtinnenvolumens aufweist und dadurch eine wesentliche Verkürzung der Analysendauer ermöglicht.

## Summary.

The apparative-technical side has been discussed as the final source of error in the alkyl imide determination. Above all, the ascending boiling tube

* Der Analysenblindwert beträgt unter Einhaltung der in dieser Mitteilung besprochenen Analysenanordnung 0,01 bis 0,015 ml 0,02-n Natriumthiosulfat pro Destillation. Er wird wie der Vorlagenleerwert vom Titrationsergebnis der Analyse in Abzug gebracht.

of the types of apparatus used hitherto leads, because of impeding the carrying away of the reactants or of the reaction products, to physical-chemical processes, which especially at higher temperatures result in uncontrollable analysis deficits because of thermal decomposition of alkyl iodide.

A new simple apparatus is described for the determination of alkyl imide. It avoids the sources of error stemming from faults in the design of the apparatus. Because of the lessened total internal volume, it makes possible a significant shortening of the time required for an analysis.

## Résumé.

Comme dernière cause d'erreur dans le dosage des alcoylimides on envisage les défauts techniques des appareils. En particulier le long tuyau vertical que portent les appareils utilisés jusqu'à ce jour produit une augmentation des transports de substances entrant en réaction (donc des produits formés) et par suite, des phénomènes physico-chimiques qui, surtout à haute température, entrainent une décomposition thermique de l'iodure d'alcoyle conduisant à des pertes incontrôlables dans l'analyse.

On décrit un nouvel appareil simple qui, en supprimant les erreurs dues à l'appareil, diminue le volume intérieur total et permet une analyse bien plus rapide.

## Literatur.

[1] *Fr. Franzen, W. Hegemann* und *W. Disse*, Mikrochem. **39**, 277 (1952).
[2] *Fr. Franzen, W. Disse* und *K. Eysell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 44.
[3] *Fr. Franzen, K. Eysell* und *H. Hack*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 708.
[4] *Fr. Franzen, K. Eysell* und *H. Schall*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 712.
[5] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin: J. Springer. 1917.
[6] *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 195 (1929).
[7] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien: F. Deuticke. 1933.
[8] *R. A. Ogg*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **56**, 526 (1934).
[9] *J. Herzig* und *H. Meyer*, Mh. Chem. **15**, 613 (1894).
[10] *J. Herzig* und *H. Meyer*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, **103**/2b, 492 (1894).
[11] *S. Edlbacher*, Z. physiol. Chem. **101**, 278 (1918).
[12] *K. H. Slotta* und *G. Haberland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 127 (1932).
[13] *M. Furter*, Helv. Chim. Acta **21**, 1144, 1151 (1938).
[14] *H. E. Fierz-David, E. Pfanner* und *F. Oppliger*, Helv. Chim. Acta **28**, 1463 (1945).
[15] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

Laboratoire de Recherches micro-analytiques. Paris.

# Sur une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène.

## Spectres d'absorption infrarouge des tungstates préparés à différents $p_H$.

Par

Mme **Thérèse Dupuis.**

Avec 2 figures.

*(Reçu le 18 mars 1955.)*

Une étude générale des gravimétries du tungstène a déjà montré[1] qu'il existe très peu de méthodes satisfaisantes. Certains réactifs organiques, comme la cinchonine, conduisent à de bons résultats en général, mais ces dosages se terminent toujours par la pesée sous forme de l'oxyde $WO_3$.

Les autres formes de pesée utilisent la précipitation des tungstates minéraux insolubles (tungstates de Cd, Ba, Hg, Pb, Ca). Parmi ceux-ci, on ne pouvait guère retenir que les tungstates de cadmium, de calcium et de plomb proposés par divers auteurs[2]. Cependant les résultats varient avec le $p_H$ du milieu où s'opère la précipitation; les tungstates de cadmium et de calcium ne conduisent pas à une précipitation entièrement quantitative. Quant à la pesée sous forme de tungstate de plomb, elle ne fournit pas des résultats reproductibles, même si le $p_H$ des solutions est réglé à la valeur recommandée (entre 6 et 6,5). Des séries d'essai effectuées, soit avec des solutions d'acétate de plomb, soit avec des solutions de nitrate de plomb, montrent que cette forme de précipitation convient pour les séparations, mais qu'elle ne peut pas être utilisée en microgravimétrie.

Précipitation en $WO_4Pb$ ($p_H$ 6 à 6,5)

à partir du nitrate:

| $WO_3$ calculé (mg) | $WO_3$ trouvé (mg) |
|---|---|
| 10,6 | 18,7 19,5 |

à partir de l'acétate:

| $WO_3$ calculé (mg) | $WO_3$ trouvé (mg) |
|---|---|
| 10,6 | 12,7 12,1 |
| 53 | 58 56 57 |

Après avoir essayé d'utiliser ces différentes méthodes de précipitation pour l'analyse de petites quantités de tungstène, nous avons songé à utiliser dans un but analytique les précipités produits dans les solutions de tungstates alcalins par certains sels de cobaltammines.

Parmi 7 cobaltammines (chlorures lutéo- et roséocobaltique, chlorures xantho- et purpuréocobaltique, sulfate de carbonatotétrammine, bromure de cobaltibromopentammine, chlorure crocéocobaltique) nous avons retenu le *chlorure purpuréocobaltique* $Cl_2[CoCl(NH_3)_5]$. Seuls les chlorures lutéo- et purpuréocobaltique fournissent avec les solutions de tungstates un précipité quantitatif et se déposant rapidement. Le chlorure purpuréocobaltique a l'avantage d'être un réactif peu coûteux et facile à préparer. Le précipité rose qu'il fournit avec les tungstates par simple addition de la solution aqueuse saturée se forme à froid et se dépose rapidement. De plus le tungstène est précipité quantitativement quand le $p_H$ du milieu est inférieur à 7 environ. Ce précipité est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Ces premiers résultats nous ont amené à étudier l'emploi de ce précipité pour le dosage pondéral de petites quantités de tungstène.

*Précipitation du tungstène sous forme de tungstate purpuréocobaltique.*

Nous avons constaté, içi encore, que la composition du précipité est variable avec le $p_H$ du milieu où s'opère la précipitation. Il est bien évident qu'une connaissance plus approfondie de l'état dans lequel se trouve le tungstène au moment de sa précipitation est nécessaire pour obtenir des résultats d'analyse cohérents.

Dans tous les premiers essais effectués, les résultats étaient concordants pour un même $p_H$ réglé vers 4 à 5. Toutefois aux limites de cette zone de $p_H$, les chiffres s'écartaient en plus ou en moins de la valeur trouvée à $p_H$ 4,5. Nous avons analysé la composition du précipité obtenu à ce $p_H$. Pour celà, nous avons dosé le tungstène sous forme de $WO_3$ (par précipitation à la cinchonine après élimination du cobalt), l'ammoniac par distillation dans la vapeur d'eau et titrage avec l'acide sulfurique et le cobalt à l'état de sulfate.

Les dosages effectués sur divers précipités obtenus vers $p_H$ 4,5 conduisent aux mêmes résultats: les rapports $W/Co$ $NH_3$ sont représentés par 3/1 5,07 à 5.1 correspondant à la formule schématique $3\,WO_3 \cdot X_2O$ appelé dans la littérature tritungstate ($X_2$ est égal içi à $[CoCl(NH_3)_5]$).

Cependant les petits écarts rencontrés parfois au cours des essais de dosage pondéral m'ont amené à effectuer une étude systématique des précipités obtenus en fonction du $p_H$ lorsque le $p_H$ des solutions varie de 1 à 9. Pour celà, le $p_H$ de la solution titrée de tungstène et celui de la solution aqueuse saturée du réactif étaient ajustés à la même valeur (à 1/10 d'unité $p_H$ près) soit avec un tampon acétique, soit avec de l'acide

sulfurique. Il faut éviter l'emploi des acides chlorhydrique et nitrique qui font précipiter le réactif pour un $p_H$ inférieur à 2,5. De plus le $p_H$ de la solution filtrée était mesuré ensuite à titre de vérification. D'autre part, pour chaque essai effectué, on a recherché la présence du tungstène après filtration par la réaction au chlorure stanneux (coloration bleue du tungstène réduit).

Les résultats de cette étude permettent de tracer une courbe représentant la variation de poids du précipité obtenu pour une même prise d'essai en fonction du $p_H$ du milieu où s'est opérée la précipitation. Ce poids prend des valeurs constantes dans 3 domaines de $p_H$ différents. Ces valeurs correspondent aux compositions suivantes:

$p_H$ 2 à 3,1 $4\,WO_3 \cdot X_2O$ appelé métatungstate,
$p_H$ 3,9 à 4,5 $3\,WO_3 \cdot X_2O$ appelé tritungstate,
$p_H$ 5,1 à 6,8 $2{,}4\,WO_3 \cdot X_2O$ appelé paratungstate.

Au-dessus de $p_H$ 7, en milieu aqueux, la précipitation est incomplète. En milieu alcoolique, il se forme le tungstate normal purpuréocobaltique

$p_H$ 9 $WO_3 \cdot X_2O$ tungstate normal.

Cependant le risque de surcharge du précipité par le réactif, en présence d'alcool, conduit à écarter cette forme de pesée.

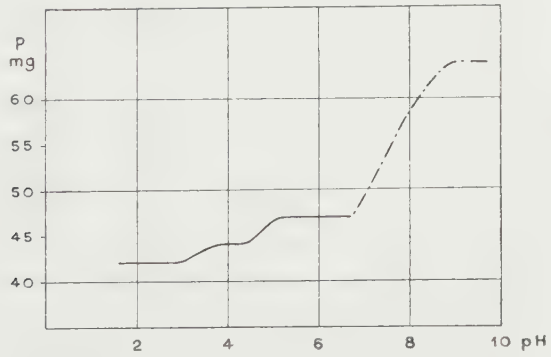



Fig. 1. Variation de poids de précipité en fonction du $p_H$.

*Spectres d'absorption infrarouge des tungstates obtenus à différents* $p_H$.

Les analyses de cobalt et d'ammoniac contenus dans les précipités sont assez imprécises à cause de la forte proportion de tungstène entrant dans ces composés.

Afin de confirmer les résultats précédents, nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge entre 6 et 15 $\mu$, par la méthode des poudres, des précipités obtenus aux différents $p_H$. Pour l'identification

de ces spectres, nous avons également préparé les sels de sodium, potassium et baryum correspondant et enregistré leur spectre dans les mêmes conditions. Le tableau suivant groupe les résultats fournis par les différents spectres. On a groupé sur une même ligne les spectres des précipités qui apparaîssaient identiques:

| | | | en $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $\psi$-métatungs. purpuréo $p_H$ 1,8 à 3,1 | 795 (*F*) | 890 (*m*) | 950 (*F*) 962 (*f*) |
| $\psi$-métatungs. Na, K, Ba | 782 (*F*) | 893 (*m*) | 950 (*F*) |
| paratungs. purpuréo *A* $p_H$ 5 à 6,8 | 806 (*TF*) 840 (*m*) large | 873 à 886 (*m*) | 940 (*F*) |
| paratungs. *A* Na, K, Ba | 808 (*TF*) 840 (*m*) large | 871 à 888 (*m*) | 935 à 940 (*F*) |
| tungs. normal purpuréo $p_H$ 9 | 827 (*TF*) | 891,5 (*f*) | 929 (*f*) |
| tungs. normal Na, K | 824 à 832 (*TF*) | 856 (*m*) | 930 (*f*) |
| $WO_3$ calciné | 770 (*m*) 820 à 830 (*m*) large | 871,5 (*f*) | 920 (*tf*) |
| $WO_3$ hydraté (acide jaune) | | | 940 (*tf*) 1005 (*aF*) |
| $WO_3$ hydraté (acide blanc) | | 893 (*aF*) | 962 (*aF*) |

Les spectres obtenus se classent en 3 catégories:

1⁰ Le spectre du tungstate préparé à $p_H$ 9 est tout à fait analogue à ceux des tungstates normaux de sodium ou de potassium déjà obtenus par *J. Lecomte* et *C. Duval*[3]. Ces spectres sont caractérisés par une très forte absorption à 830 $cm^{-1}$.

2⁰ Les spectres des précipités de paratungstate et de métatungstate ont un aspect un peu analogue. Ils sont caractérisés par une très forte absorption au-dessus de 820 $cm^{-1}$, surtout le paratungstate qui présente vers 806 $cm^{-1}$ une bande très large, difficile à pointer exactement. Par contre les spectres de ces 2 catégories de précipités présentent à 950 à 952 $cm^{-1}$ pour ceux qui sont préparés vers $p_H$ 2 et entre 935 et 940 $cm^{-1}$ pour ceux qui sont préparés vers $p_H$ 6 une bande assez forte, bien marquée toujours facile à pointer.

3° Enfin l'étude des spectres des précipités obtenus vers $p_H$ 4,5 montre qu'il y a en réalité juxtaposition des spectres de paratungstate et de métatungstate purpuréocobaltique. En particulier les 2 bandes bien marquées à 940 $cm^{-1}$ et à 950 $cm^{-1}$ apparaissent nettement séparées sur le même spectre.

Les résultats précédents obtenus sur des solides sont en accord avec ceux de *P. Souchay*[4] sur des solutions acidifiées de tungstate de sodium. En suivant les notations utilisées par cet auteur nous appelons $\psi$-métatungstates les précipités préparés à froid entre $p_H$ 2 et 3 et paratungstates *A* ceux qui sont préparés vers $p_H$ 5 à 6, également à froid. *Souchay* a montré l'inexistence en solution du tritungstate de sodium. Le sel correspondant à cette composition est en réalité un mélange de para- et de métatungstate de sodium. Il en est de même dans le cas du précipité que nous étudions: dans la zone de $p_H$ où sa composition correspond à celle d'un tritungstate, il se forme en réalité un mélange en proportion sensiblement constante de para- et de métatungstate purpuréocobaltique.

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus avec les précipités préparés à différents $p_H$ peuvent être comparés facilement avec ceux des sels de sodium, de potassium et de baryum formés dans des conditions identiques ($p_H$, température). Les spectres sont plus difficiles à obtenir avec ces sels qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation; cependant, ils offrent bien le même aspect et présentent les 2 bandes caractéristiques bien nettes à 950 à 955 $cm^{-1}$ pour le $\psi$-métatungstate de Na, K, Ba, à 935 à 940 $cm^{-1}$ pour le paratungstate *A* de Na, K, Ba.

De plus, il apparait parfois sur le spectre des métatungstates une bande faible à 960 $cm^{-1}$ que l'on retrouve dans le spectre de l'acide blanc. Cet acide est précipité lorsqu'on acidifie, à froid, une solution de tungstate de sodium. Il est assez soluble mais il peut précipiter en même temps que le $\psi$-métatungstate dans le cas d'une acidification assez poussée.

### Etude thermogravimétrique et modes opératoires proposés.

Les résultats fournis par l'étude précédente montrent qu'on ne peut utiliser comme forme de pesée pour le tungstène que le paratungstate et le métatungstate purpuréocobaltique. Connaissant les zones de $p_H$ où il faut opérer pour obtenir un précipité de composition fixe, nous avons étudié le comportement analytique des deux composés précédents.

L'étude thermogravimétrique du paratungstate purpuréocobaltique montre qu'il est stable jusqu'à 70°. La courbe de thermolyse enregistrée pour une vitesse de chauffe de 300°/heure indique que le précipité se décompose rapidement jusqu'à 300°, puis plus lentement jusqu'à 500°. De 500° à 790°, un palier bien horizontal correspond au mélange des

oxydes de cobalt et de tungstène. La composition du précipité correspond au schéma:

$12\ WO_3 \cdot 5\ [CoCl(NH_3)_5]O$; celle du résidu à 600° correspond à $12\ WO_3 \cdot 5/3\ Co_3O_4$.

Des séries d'isothermes à 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 80° montrent que le précipité peut être séché sans inconvénient pendant 2 heures à 70°. Lorsqu'il a été lavé à l'éther, les isothermes sont toujours des droites parfaitement horizontales dès le départ.

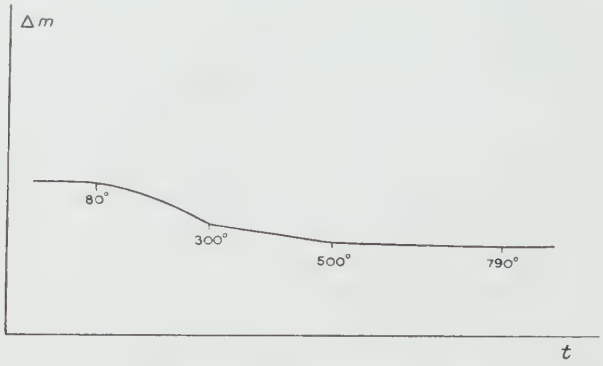



Fig. 2. Courbe de thermolyse du paratungstate purpuréocobaltique.

La courbe relative au métatungstate présente exactement la même allure.

Cette forme de dosage se prête particulièrement à la technique des dosages automatiques.

Mode opératoire: dosage sous forme de paratungstate purpuréocobaltique. La solution de tungstate alcalin contenant de 10 à 50 mg de $WO_3$ dans 20 ml de solution est amenée vers $p_H$ 5,5 (de 5 à 6,8) à l'aide d'un tampon acétique. On verse alors, à froid, de 20 à 30 ml de solution aqueuse saturée froide de chlorure purpuréocobaltique (son $p_H$ est voisin de 6). On laisse déposer le précipité rose formé pendant 2 heures. On peut filtrer soit sur creuset filtrant, soit sur creuset de verre garni d'une épaisse couche de soie de verre. On lave 2 fois à l'eau froide, 2 fois à l'alcool et 1 fois à l'éther. On sèche à 60° au four électrique pendant une demi-heure environ.

Le facteur analytique est $F_{para} = 0{,}741$ pour $WO_3$.

Si le précipité est pesé sur une microbalance, il faut prendre soin de climatiser le creuset séché dans un récipient fermé, car le tungstate est hygroscopique et peut reprendre 1% de son poids en 10 minutes lorsqu'il est exposé à l'air. Les résultats sont connus avec une erreur qui varie de $-0{,}6$ à $+0{,}6\%$. Voici quelques exemples de dosage:

| $p_H$ | $WO_3$ calculé mg | $WO_3$ trouvé mg | erreur |
|---|---|---|---|
| 5,5 | 33,1 | 32,9 | — 0,6% |
| 5,5 | 33,1 | 33,1 | + 0,3% |
| 5,7 | 35 | 35,2 | + 0,6% |
| 5,7 | 35 | 35,1 | + 0,3% |
| 5,7 | 35 | 34,8 | — 0,6% |
| 5,7 | 35 | 35,2 | + 0,6% |
| 5,55 | 44,5 | 44,3 | + 0,4% |
| du parat. d'$NH_4$ | 52,1 | 51,7 | — 0,8% |

Le précipité est légèrement soluble dans les sels d'ammonium. La précipitation ne peut pas avoir lieu en présence de molybdène car ce métal réagit exactement comme le tungstène avec le réactif. Cependant cet inconvénient n'est pas très grave car on a trouvé récemment une excellente méthode de séparation molybdène-tungstène[5].

Dosage sous forme de métatungstate purpuréocobaltique: le dosage sous forme de paratungstate ne peut pas s'effectuer en présence de fer à ce $p_H$. Par contre le dosage du tungstène sous forme de métatungstate peut s'effectuer en présence d'un poids de fer au moins égal à celui du tungstène à un $p_H$ inférieur à 2,8. La solution à doser, qui contient le fer à l'état de sulfate, est amenée entre $p_H$ 1,8 et $p_H$ 2,4 à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage au rose du bleu de thymol. Toutefois ce procédé possède divers inconvénients: il faut laisser le précipité déposer pendant 12 heures au moins et d'autre part une partie du tungstène risque de précipiter à l'état d'acide tungstique comme l'ont montré les spectres infrarouges. Le facteur analytique pour le métatungstate de composition $4\,WO_3 \cdot [CoCl(NH_3)_5]O$ est $F_{\text{méta}} = 0{,}826$ pour $WO_3$. L'erreur peut atteindre — 1%. Voici quelques résultats d'analyse:

| $p_H$ | $WO_3$ calculé mg | $WO_3$ trouvé mg | erreur |
|---|---|---|---|
| 1,9 | 35 | 34,7 | — 0,8% |
| 2,7 | 35 | 34,9 | — 0,3% |
| 3,1 | 35 | 35,3 | + 1,1% |
| 3,3 | 35 | 34,95 | — 0,3% |
| 2,3 (avec Fe) | 23,8 | 23,9 | + 0,4% |
| 1,8 non quantitatif | | | — 2% |

Remarque: le précipité de paratungstate purpuréocobaltique se dissout facilement dans l'ammoniaque dilué et se prête au dosage colorimétrique du tungstène.

## Résumé.

Cette étude nous a conduit, d'une part à mettre au point un procédé de dosage du tungstène sous forme de tungstate purpuréocobaltique,

d'autre part à enregistrer les spectres d'absorption infrarouge des divers tungstates précipités à différents $p_H$, purs ou en mélanges afin de les identifier. A ce point de vue la technique infrarouge se montre plus sensible que l'analyse chimique. Nous avons également entrepris l'étude des spectres dans la région 15 à 25 $\mu$ et nous espérons que les résultats de ces études nous aideront à connaître la structure de ces composés à l'état solide, structure encore bien mal connue.

**Zusammenfassung.**

Die vorstehenden Untersuchungen führten einerseits zur Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung des Wolframs als Chlorpurpureokobalt-Wolframat, anderseits zur Bestimmung der Infrarotspektren einiger bei verschiedenem $p_H$ gefällter Wolframate zu dem Zweck, sie in reinem Zustand oder in Gemischen zu identifizieren. Hierfür erwies sich die Infrarottechnik empfindlicher als die chemische Analyse. Weiters haben wir auch die Spektren im Bereich von 15 bis 25 $\mu$ untersucht und hoffen, daß die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur dieser Verbindungen im festen Zustand dienen können, die bis jetzt noch ziemlich wenig bekannt ist.

**Summary.**

This study has taken two directions. It has led to a procedure for determining tungsten as purpureo cobalti tungstate, and to the recording of the infra red absorption spectra of various tungstates precipitated at different $p_H$ values, either pure or in mixtures, in order to identify them. From this point of view, the infra red technique has proved more sensitive than the chemical analysis. We have also undertaken the study of spectra in the region 15-25 $\mu$ and we trust that these results will aid us to discover the structure of these compounds in the solid state, structures which as yet are imperfectly known.

**Bibliographie.**

[1] *M. de Clercq* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **5**, 401 (1951).
[2] *E. F. Smith* et *R. H. Bradbury*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2931 (1891); *E. Carrière* et *R. Berkem*, Bull. soc. chim. France **5**, 1907 (1937).
[3] *C. Duval* et *J. Lecomte*, C. r. acad. sci., Paris **239**, 249 (1954).
[4] *P. Souchay*, Ann. chim. **18**, 61 (1943).
[5] *C. Duval* et *Tran Ba Loc*, C. r. acad. sci., Paris **240**, 1097 (1955).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

# Ein Beitrag zur Filtration schwer filtrierbarer Niederschläge.

Von

**R. Pietsch.**

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 2. April 1955.)*

Die Filtration von Niederschlägen der analytischen und präparativen Praxis begegnet sehr oft erheblichen Schwierigkeiten, weil die Niederschläge die Filtration hindern. Dies tritt besonders bei gelatinösen bzw. flockigen Niederschlägen wie Aluminium-, Eisen-, Chrom-, Titanhydroxyd auf, namentlich wenn diese durch längeres Kochen schleimig geworden sind, sowie bei Niederschlägen, die in Form ganz flach ausgebildeter Blättchen anfallen, wie etwa Mangan-Ammonium-Phosphat. Aber auch andere basische bzw. ähnlich geformte Niederschläge setzen sich bei der Filtration am Filtermaterial ab. Der Flüssigkeitsdurchtritt muß dann durch den äußerst dicht abgesetzten Niederschlag erfolgen. Dadurch kann dann die Filtration mehr und mehr zum Stillstand kommen.

Diesem Übelstand ist man gewohnt, durch Zugabe von Filterschleim oder anderen Filterhilfsstoffen abzuhelfen. Diese Methode wird auch in den verschiedensten Ausführungen in der Literatur empfohlen[1] oder es wird bei kolloidchemischen Arbeiten ein besonders hergestelltes starkes Papierfilter verwendet[2]. In der Technik wird der Schwierigkeit auch vielfach dadurch abgeholfen, daß die die Filtration erschwerende Schicht durch besonders konstruierte Rührwerke aus den Nutschen abgehoben wird[3].

Soweit es sich um analytische Arbeiten handelt, bei denen der Niederschlag geglüht wird, ist selbstverständlich, wie in der Literatur ja auch bereits erwähnt wird[1], darauf zu achten, daß der zugesetzte Filterschleim völlig verbrennt, was manchmal erst nach mehrmaligem Glühen und Umschütteln zu erreichen ist. Ebenso dürfen natürlich auch nur solche

Niederschläge auf diese Weise behandelt werden, die beim Glühen durch das Papier bzw. seine Kohle nicht reduziert werden. Gänzlich unbrauchbar ist jedoch der Zusatz von Filterschleim, wenn es sich um Niederschläge handelt, die nur getrocknet werden sollen bzw. deren Zusammensetzung auch bei niederen Temperaturen mit Hilfe des Gewichtes errechnet werden soll, wie etwa bei thermogravimetrischen Methoden[4]. Hier wäre einerseits das Filterpapier noch nicht zerstört und anderseits ist es nicht gut möglich, jeweils eine Korrektur für den Papiergehalt anzubringen.

Wenn man jedoch auf andere Weise als durch Zusatz von Filterschleim den Niederschlag daran hindert, sich am Boden des Filtrationsgefäßes abzusetzen, so wird damit der gleiche Zweck erreicht, wenn man von katalytischen Wirkungen des Filterschleimes in einigen speziellen Fällen absieht[5].

Hält man die im Filtrationsgefäß befindliche Flüssigkeit während des Absaugens durch Rühren ständig in Bewegung, so nimmt man dem Niederschlag die Möglichkeit sich abzusetzen. Das Rühren erfolgt durch einen am Boden des Gefäßes (Filtertiegel aus Glas oder Porzellan, Goochtiegel, Nutsche) liegenden und in Glas oder Quarz eingeschmolzenen Eisenkern, der durch einen außen um das Filtrationsgefäß kreisenden starken, ringförmigen Permanentmagneten mitgenommen wird. Diese Art der Rührfiltration ermöglicht in vielen Fällen eine schnellere Filtration und macht auch bei analytischem Arbeiten eine besondere Arbeitsmethode nicht notwendig, da die Rührkerne mit den Glassinter- bzw. Filtertiegeln gemeinsam konstant geglüht werden. Mit in gewöhnlichem Glas eingeschmolzenen Kernen kann bei Temperaturen bis zu zirka 400° C ohneweiters gearbeitet werden; bei höheren Temperaturen empfiehlt sich das Einschmelzen in Quarzglas, wodurch sich bis über 1000° C glühkonstante Kerne ergeben. Bei präparativen Arbeiten kann oftmals auch ein polierter Reinnickelkern verwendet werden, bietet jedoch keinen weiteren Vorteil.

Der Ringmagnet, der während des Filtrierens ständig kreist und den Eisenkern mitnimmt, ist auf einer einfachen Apparatur befestigt, deren Ausführung den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden kann. Die beigegebenen Abbildungen zeigen den bei den nachstehenden Versuchen verwendeten Apparat.

Der Magnet ist an einem großen Metallring aus Aluminium oder Messing befestigt, dessen randrierte Außenseite an drei beweglichen Gummirollen und die Unterseite auf damit verbundenen glatten Radscheiben lagert, wodurch Zentrierung und bewegliche Auflage gegeben sind, während anderseits Drehung um die Senkrechte ermöglicht ist. Der Antrieb des Ringmagnets erfolgt über Gummirollen mittels einer beweglichen Welle oder einer einfachen Transmission. Bei leichteren

Ausführungen kann die abgeschrägte Außenseite des Metallringes auch direkt in den Nuten der Räder laufen, wobei der Antrieb mittels einer Transmission direkt auf den runden Permanentmagneten oder einen aufgesetzten großen Nutring erfolgt. Zum Antrieb kann jede Art eines üblichen Laboratoriumsmotors, der stufenlos regelbar ist, verwendet werden.

Die praktische Erprobung der Methode der Rührfiltration erfolgte in der Weise, daß der gleiche Niederschlag aus der gleichen Lösung heraus einmal mit und einmal ohne Rühren filtriert wurde. Dabei wurden alle Bedingungen, wie Flüssigkeitsstand im Filtrationsgefäß, Ausmaß des Unterdruckes usw., vollständig gleich gehalten und die Filtrationsgeschwindigkeit durch das Volumen des Filtrates charakterisiert.

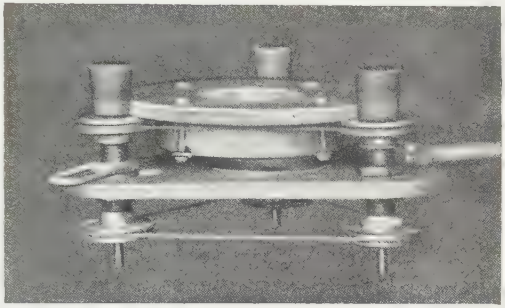


Abb. 1.

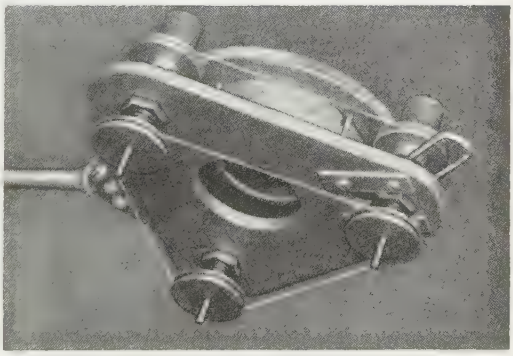


Abb. 2.

Einige Ergebnisse, bei denen Unterschiede in der Filtrationsgeschwindigkeit der einzelnen Tiegel und Nutschen bereits durch Blindwertbestimmung eliminiert wurden, zeigt Tabelle 1. Der Faktor $F$ gibt an, um das Wievielfache das Filtratvolumen bei der Rührfiltration größer war als bei der normalen Filtration.

Wie die starken Schwankungen des $F$-Wertes zeigen, ist die Zunahme der Filtrationsgeschwindigkeit durch Rühren sehr verschieden. Dies ist auf die jeweils verschiedenen Filtrationseigenschaften der Niederschläge (Alterung usw.) zurückzuführen, eine Erscheinung, die immer zu beobachten ist.

Bei anderen Niederschlägen, wie Blättchen von Benzoesäure aus Wasser, Naphthionsäure aus Wasser, Magnesiumoxinat und Oxinaten überhaupt, Eisencupferronat, Cadmiumammoniumphosphat, Kobaltphosphat, Manganoxydhydrat usw., war durch Rühren keine Beschleuni-

gung der Filtration festzustellen, was jedoch auch gar nicht nötig war, da es sich hierbei ohnehin um sehr gut filtrierbare Niederschläge handelt. Bei feinen Suspensionen, feinpulverigen Niederschlägen, wie Calciumoxalat, Bariumsulfat usw., ist nur in wenigen Fällen eine Beschleunigung der Filtrationsgeschwindigkeit durch Rühren der Flüssigkeit im Filtrationsgefäß festzustellen.

Tabelle 1.

| Filtermaterial | Niederschlag | *F* |
|---|---|---|
| $A_1$ | $Al(OH)_3$ gefällt mit $NH_4OH$ | 5—10 |
| $A_2$ | „ „ „ „ | 9—30 |
| Papier | „ „ „ „ | 1— 2 |
| $A_1$ | $Fe(OH)_3$ „ „ „ | 3— 5 |
| $A_2$ | „ „ „ „ | 1— 4 |
| Papier | „ „ „ „ | 2— 3 |
| $A_1$ | $Cr(OH)_3$ „ „ „ | 5— 8 |
| $A_2$ | „ „ „ „ | 3—11 |
| Papier | „ „ „ „ | 1— 2 |
| $A_1$ | $Ti(OH)_4$ „ „ „ | 2— 4 |
| $A_2$ | „ „ „ „ | 2— 3 |
| Papier | „ „ „ „ | 1— 4 |
| $A_1$ | Kieselsäure, Gelatinemethode | 3— 8 |
| $A_1$ | Ammoniumuranat, gefällt mit $NH_4OH$ | 4— 8 |
| $A_2$ | „ „ „ „ | 2— 5 |
| 1 G 4 | „ „ „ „ | 5— 8 |
| 1 G 4 | Wismutarsanilat | 6—10 |
| 1 G 4 | Uranylarsanilat | 2— 9 |
| $A_1$ | Manganammoniumphosphat | 2— 5 |
| $A_2$ | „ | 2— 4 |
| 1 G 4 | Enteiweißung von Pflanzenextrakt mit Bleiacetat | 6—13 |
| Papier | „ „ „ „ „ | 6—13 |
| 1 G 4 | Umküpung von Anthrachinon | 4— 9 |
| Papier | „ „ „ | 3— 9 |

$A_1$: Porzellanfiltertiegel $A_1$; $A_2$: Porzellanfiltertiegel $A_2$; Papier: Nutsche mit Filterpapier; 1 G 4: Glasfrittentiegel 1 G 4.

Selbstverständlich tritt auch bei der Rührfiltration sehr großer Mengen und langer Dauer eine allmähliche Verlangsamung der Filtrationsgeschwindigkeit ein, jedoch ist dies eine allgemeine Erscheinung[6], die bei jeder Filtration mit gewöhnlichen, nicht besonders vorbereiteten Filtermaterialien und Flüssigkeiten beobachtet wird. Sie stellt sich auch ohne Rühren ein und gesellt sich den sonstigen Filtrationsschwierigkeiten noch zu.

## Zusammenfassung.

Es wird eine Filtrationsmethode unter Rühren der Flüssigkeit im Filtrationsgefäß beschrieben, die eine erhebliche Erhöhung der Filtrations-

geschwindigkeit bei flockigen und schleimigen Niederschlägen, wie z. B. Hydroxydniederschlägen, bewirkt. Die praktische Durchführung und Anwendungsbeispiele werden angegeben.

**Summary.**

A method of filtering is described in which the liquid in the filtering vessel is stirred. This results in a marked increase of the rate of filtration when flocculent and slimy precipitates, such as hydroxide precipitates, are present. The actual procedure is given along with examples of application.

**Résumé.**

Description d'une méthode de filtration avec agitation du liquide dans le récipient de filtration ce qui augmente notablement la vitesse de filtration de précipités floconneux ou mucilagineux comme par exemple les hydroxydes. Description de la marche à suivre et exemples d'emploi.

**Literatur.**

[1] *O. Hackel*, Chem.-Ztg. **43**, 70 (1919); *M. Dittrich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1840 (1904).

[2] *A. Gutbier* und *E. Sauer*, Z. anorg. Chem. **128**, 15 (1923).

[3] Hütte, Taschenbuch für den praktischen Chemiker. 2. Aufl., 1927, S. 318.

[4] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953.

[5] *E. Brennecke*, Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse, Bd. XLI, 1939. S. 120.

[6] *A. Simon* und *W. Neth*, Z. anorg. Chem. **168**, 221 (1928).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

# Metallfällungen mit monosubstituierten Dithiocarbaminaten.

Von

**E. Gagliardi** und **W. Haas.**

*(Eingelangt am 14. April 1955.)*

Vor beinahe einem halben Jahrhundert[1] begann man, disubstituierte Dithiocarbaminate für analytische Zwecke vorzuschlagen, und die Zahl der bis heute untersuchten Verbindungen dieser Reihe hat sich erhöht. Tatsächlich werden diese Agenzien aber in der praktischen Analytik wenig angewandt, ausgenommen das Natriumdiäthyldithiocarbaminat, das auch als erstes bekannt geworden war. Diese Verbindung wurde seit der Entdeckung ihrer Verwendbarkeit zum Kupfernachweis weitgehend bearbeitet, wie aus zahlreichen Publikationen zu ersehen ist, in denen die Ermittlung des Kupfergehaltes auf verschiedensten Wegen erzielt wird.

20 Jahre danach fanden *P. Callan* und *J. Henderson*[2], daß die genannte Verbindung auch mit sonstigen Kationen schwerlösliche Niederschläge bildet, aber erst 1950 stellten *K. Gleu* und *R. Schwab*[3] eingehende Untersuchungen über Fällungsreaktionen dieser Verbindung und anderer Dithiocarbaminate an. Erstmals werden hier Trennmöglichkeiten durch Fällung bei verschiedenen $p_H$-Werten aufgezeigt. Obwohl die Niederschläge zum Teil hervorragende Eigenschaften, wie sehr kleines Löslichkeitsprodukt, gute Filtrierbarkeit u. a. mehr, aufweisen, wurde dennoch kein weiterer Versuch einer Auswertung im Sinne quantitativer Trennungen unternommen.

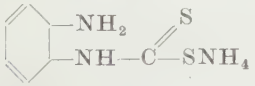
3 Jahre später stellten *H. Malissa* und *F. Miller*[4] drei weitere disubstituierte Dithiocarbaminate her und beschrieben deren Reaktionen mit zahlreichen Kationen. Neben Tabellen über die absolute Empfindlichkeit dieser Umsetzungen wird auch hier auf Trennmöglichkeiten, diesmal durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen $p_H$-Werten, hingewiesen. In der Praxis verwenden die beiden Autoren allerdings nicht eine der untersuchten aromatischen Verbindungen,

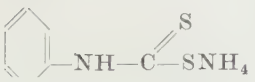
sondern das Natriumdiäthyldithiocarbaminat, und zwar wegen seiner „negativ" selektiven Wirkung. Diese ermöglicht eine ungestörte Oxinfällung des Aluminiums; das heißt, daß sämtliche schon oben erwähnten Vorteile einer Metalldithiocarbaminatfällung lediglich zur Abtrennung unerwünschter, in einer Lösung vorhandener Kationen verwendet werden.

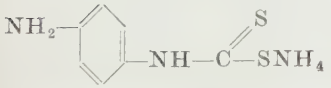
Erst in neuester Zeit wurden von *H. Bode*[5] umfassende Untersuchungen über die Zusammensetzung, Fällbarkeit und Extrahierbarkeit sämtlicher Metalldiäthyldithiocarbaminate angestellt und auch zahlreiche Hinweise auf ihre praktische Verwendbarkeit (s. III. Mitt.[5]). Mit aromatischen Dithiocarbaminaten wurden jedoch bis dahin keine quantitativen Bestimmungen ausgearbeitet, wofür der Grund in der anscheinend zu geringen „positiven" Selektivität zu suchen ist; es mögen auch noch viele anderen Faktoren, wie z. B. die wechselnde Zusammensetzung der Niederschläge, die Mitfällung anderer Kationen u. a. mehr, von Bedeutung gewesen sein.

*K. L. Cheng, R. H. Bray* und *S. W. Melsted*[6] beschreiben eine spektrophotometrische Bestimmung des Wismuts mit Diäthyldithiocarbaminat und *E. Bremanis, L. Schaible* und *K. G. Bergner*[7] kommt das Verdienst zu, zum erstenmal mit aromatischen Carbaminaten eine gravimetrische Bleibestimmung durchgeführt zu haben, die in mancherlei Beziehung der klassischen Sulfatmethode überlegen ist.

Wir haben nunmehr drei weitere Dithiocarbaminate, diesmal monosubstituierte, hergestellt und deren Reaktionen mit sämtlichen uns zu Verfügung stehenden Kationen untersucht. Monosubstituierte Verbindungen wurden gewählt, weil wir bei diesen Substanzen eine größere Selektivität erwarteten, die dann auch tatsächlich durch die starke $p_H$-Abhängigkeit der Fällungsreaktionen festgestellt werden konnte. Bei den von uns untersuchten monosubstituierten Verbindungen handelt es sich um folgende drei Stoffe:


o-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium


m-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium


p-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium

Gleichzeitig war es interessant, zu erfahren, inwieweit sich der Einfluß der Aminogruppenstellung auf die Niederschlagsbildung und -farbe auswirken würde.

## Herstellung der Reagenzien.

Ortho-, meta- bzw. para-Aminophenyl-dithiocarbaminsaures Ammonium soll nach *S. M. Losanitsch*[8] dargestellt werden können, wenn molare Mengen des entsprechenden Phenylendiamins und Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst werden und diese Lösung mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak versetzt wird. Die Reaktion soll unter schwachem Erwärmen eintreten und unter Abscheidung des Ammoniumsalzes in einer Viertelstunde beendet sein. Trotz wiederholter Versuche konnten wir dies nicht erreichen, weil sich das entstehende Ammoniumsalz in Wasser sehr leicht löst. Es ist daher unmöglich, dieses mit wäßrigem Ammoniak auszufällen. Vielmehr erhielten wir die Verbindung in befriedigender Ausbeute (80%), wenn wir streng auf Abwesenheit von Wasser achteten. Zur Herstellung der drei Reagenzien verfährt man demnach wie folgt: Es werden 10,8 g ( = 0,1 Mol) o-, m- bzw. p-Phenylendiamin und 7,6 g ( = 0,1 Mol) Schwefelkohlenstoff in ungefähr 100 ml Alkohol gelöst, 100 ml Äther zugesetzt und hierauf in kräftigem Strom Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaktionsflüssigkeit erwärmt sich hierbei und wird zweckmäßig in einem Wasserbad gekühlt. Nach 10 bis 15 Minuten ist der Großteil des Ammoniumsalzes der betreffenden Carbaminsäure ausgefallen und kann abgesaugt werden. Das körnig-kristalline Salz wird mit Alkohol und hierauf mit Äther gewaschen. Es ist von blaßgelber Farbe und kann sofort verwendet werden. Als Reagenslösung dient eine 1%ige wäßrige Lösung.

### *a) Reaktionen mit o-aminophenyl-dithiocarbaminsaurem Ammonium.*

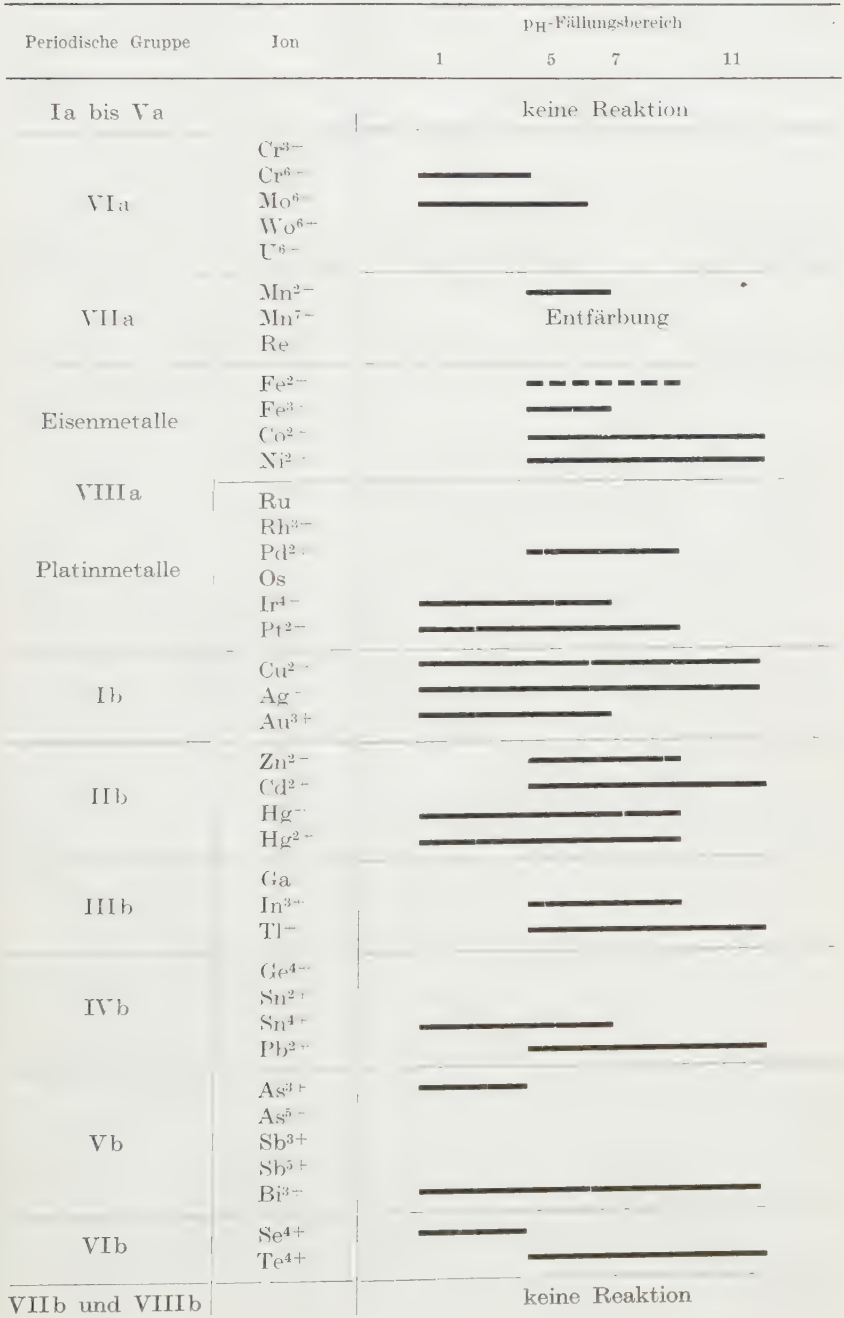
Die Niederschlagsbildung ist stark vom jeweiligen $p_H$-Wert der Lösung abhängig. In der Tabelle 1 sind die von uns untersuchten Kationen nach den periodischen Gruppen zusammengefaßt und dem $p_H$-Fällungsbereich gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, daß auf Grund dieses $p_H$-selektiven Verhaltens eine große Zahl von Trennungen möglich wäre.

Im folgenden seien nun die mit dem Ortho-Reagens erhaltenen Niederschläge und deren Löslichkeit bzw. Extrahierbarkeit mit Chloroform beschrieben:

*Molybdän-VI* liefert als einziges Element der VIa-Gruppe bei $p_H$ 1 einen braunroten und bei $p_H$ 5 einen hellbraunen flockigen Niederschlag. Beide Niederschläge sind gut filtrierbar, in Alkohol löslich und mit Chloroform extrahierbar. Die Fällung erfolgt quantitativ. Der bei $p_H$ 5 erhaltene Niederschlag wird beim Erwärmen grobflockig und geht erst beim Kochen in $MoS_3$ über, während die bei $p_H$ 1 erhaltene Fällung bereits beim Erwärmen in $MoS_3$ umgewandelt wird.

*Mangan-II* reagiert mit dem Reagens quantitativ beim Kochen einer auf $p_H$ 5 eingestellten Lösung unter Bildung eines fleischfarbenen Niederschlages, der gut filtrierbar und in Chloroform löslich ist. *Mangan-VII* wird bei allen $p_H$-Werten entfärbt.

Tabelle 1.


Periodische Gruppe
Ion
pH-Fällungsbereich
1
5
7
11
Ia bis Va
keine Reaktion
VIa
Cr3+
Cr6+
Mo6+
W6+
U6+
VIIa
Mn2+
Mn7+
Re
Entfärbung
Eisenmetalle
Fe2+
Fe3+
Co2+
Ni2+
VIIIa
Ru
Rh3+
Platinmetalle
Pd2+
Os
Ir4+
Pt2+
Ib
Cu2+
Ag+
Au3+
IIb
Zn2+
Cd2+
Hg+
Hg2+
IIIb
Ga
In3+
Tl+
IVb
Ge4+
Sn2+
Sn4+
Pb2+
Vb
As3+
As5+
Sb3+
Sb5+
Bi3+
VIb
Se4+
Te4+
VIIb und VIIIb
keine Reaktion

*Rhenium* wurde nicht untersucht.

*Eisen-II* und *Eisen-III* bilden mit dem Reagens schmutziggrüne Niederschläge; erstere sind mit schwarzer, letztere mit grüner Färbung in Chloroform löslich. Die Fällungen des II-wertigen Eisens sind nicht quantitativ; sie sind in Alkohol mit intensiv schwarzer Farbe löslich. Der mit III-wertigem Eisen bei $p_H$ 5 erhaltene Niederschlag ist mit grüner Farbe in Alkohol löslich und erleidet selbst beim Kochen keine Veränderung.

*Kobalt-II* bildet in neutraler und in essigsaurer Lösung grünbraune Niederschläge, die grobflockig und gut filtrierbar sind. Die Fällungen sind quantitativ und verändern sich auch beim Kochen nicht. Der aus ammoniakalischer Lösung erhaltene gelbgrüne, feinflockige Niederschlag ist ebenfalls filtrierbar und enthält das gesamte Kobalt. Alle Kobalt-Niederschläge sind sowohl in Alkohol als auch in Chloroform löslich.

*Nickel-II* reagiert mit dem Fällungsmittel bei $p_H$ 5,7 und 11 unter Bildung grünlichgelber Niederschläge. Diese sind sehr grobflockig, gut filtrierbar und enthalten sämtliches Nickel. Alle Nickel-Fällungen sind in Alkohol und auch in Chloroform löslich und verändern sich beim Kochen nicht.

Von den Platinmetallen wurden *Ruthenium* und *Osmium* nicht untersucht. *Rhodium-III* zeigte keine Reaktion.

*Palladium-II* reagiert in schwach saurer bis neutraler Lösung unter Bildung eines gelben, feinflockigen Niederschlages, der sich beim Erhitzen anscheinend in $(NH_4)_2PdCl_4$ umwandelt. Die Fällungen verlaufen quantitativ und sind in Alkohol und in Chloroform löslich. In stark saurer Lösung entsteht lediglich eine gelbe Färbung der Lösung.

*Iridium-II* reagiert in salz- und essigsaurer Lösung etwas verzögert und bildet eine bräunlichgelbe bzw. reingelbe, feinflockige Fällung. Beim Erhitzen wird der Niederschlag grobflockig und färbt sich etwas dunkler. Er ist in Alkohol löslich, wird aber von Chloroform nur schwer aufgenommen. Die Fällungen sind quantitativ und gut filtrierbar. In neutralem bis alkalischem Milieu entsteht nach Zusatz des Reagens erst nach einigen Stunden eine schwache Trübung.

*Platin-II* reagiert bei $p_H$ 5 sofort, bei $p_H$ 1 oder $p_H$ 7 etwas verzögert unter Bildung von gelben bzw. in stark saurer Lösung ein wenig bräunlichen, feinflockigen Niederschlägen, die quantitativ und gut filtrierbar sind. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform löslich und werden beim Erhitzen grobflockig, zum Teil körnig.

*Kupfer-II* bildet bei $p_H$ 1 einen gelben, bei $p_H$ 5 und $p_H$ 7 einen braunschwarzen und bei $p_H$ 11 einen grünschwarzen Niederschlag. Die Fällung ist flockig, gut filtrierbar und quantitativ. Beim Kochen werden die Niederschläge hell- bzw. grünbraun und grobflockig. Sie sind alle in Chloroform löslich.

*Silber-I* fällt aus stark oder schwach saurer Lösung in gelben, gut filtrierbaren Flocken quantitativ aus. Auch aus neutralen oder ammoniakalischen Lösungen wird Silber-I in Form gelbbrauner bis braunschwarzer, gut filtrierbarer Niederschläge quantitativ ausgefällt. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig und wandeln sich beim Kochen in Silbersulfid um. Sämtliche Fällungen sind in Chloroform löslich.

*Gold-III* wird nur in stark oder schwach saurer Lösung in Form brauner Flocken gut filtrierbar und quantitativ ausgefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und auch in Chloroform löslich. Beim Erwärmen werden sie grobflockig und beim Kochen erfolgt auch hier Umwandlung in das Sulfid.

*Zink-II* wird aus neutraler oder essigsaurer Lösung gut filtrierbar und quantitativ in Form von weißen, käsigen Niederschlägen ausgefällt. Die Fällungen verändern sich beim Kochen nicht und sind in Alkohol und in Chloroform löslich.

*Cadmium-II* bildet ebenfalls weiße Niederschläge, sowohl in neutraler als auch in essigsaurer und ammoniakalischer Lösung. Die quantitativen Fällungen sind gut filtrierbar, in Alkohol und in Chloroform löslich und werden beim Erwärmen grobflockig. Beim Kochen findet Umwandlung in das Sulfid statt.

*Quecksilber-I* und *Quecksilber-II* reagieren bei $p_H$-Werten von 1 bis 7 unter Bildung von braunschwarzen bis gelblichen, flockigen Niederschlägen, die gut filtrierbar sind. Die Fällungen sind quantitativ und in Chloroform, manchmal unter Bildung einer Haut an der Grenzschicht Chloroform/Wasser, löslich. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig, wandeln sich aber rasch in Sulfid um.

*Indium-III* bildet in essigsaurer Lösung und auch in neutraler Lösung weiße, grobflockige Niederschläge, die sich beim Kochen langsam in das Hydroxyd umwandeln. Die Fällungen sind quantitativ, in Alkohol und in Chloroform — hier zum Teil unter Bildung einer Grenzschichthaut — löslich.

*Thallium-I* reagiert in dem $p_H$-Bereich von 5 bis 9 unter Bildung von gelblichen bis hellbraunen Niederschlägen, die sich beim Erhitzen braun bis schwarz färben und zum Teil auflösen. Beim Kochen bildet sich Thalliumsulfid. Die Fällungen sind quantitativ und bis auf jene, die aus neutraler Lösung erhalten wird, in Chloroform löslich.

*Gallium* wurde nicht untersucht.

*Zinn-II* reagiert nicht.

*Zinn-IV* reagiert dagegen unter Bildung von gelben, flockigen, gut filtrierbaren Niederschlägen bei $p_H$ 1 bis 5. Die Fällungen sind quantitativ, in Chloroform löslich und werden beim Erwärmen grobflockig; beim Kochen bildet sich Zinn(II)sulfid.

*Blei-II* bildet im $p_H$-Bereich von 5 bis 9 gelbe bis gelbbraune, flockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. Beim Erwärmen werden die Niederschläge grobflockig und beim Kochen erfolgt Umwandlung in das Sulfid. In Chloroform sind die Fällungen — zum Teil unter Bildung einer Grenzschichthaut — löslich.

*Arsen-V* zeigt keine Reaktion.

*Arsen-III* bildet in Gegensatz hiezu in stark oder schwach saurer Lösung weiße, flockige und gut filtrierbare Niederschläge, die beim Erwärmen grobflockig werden und sich beim Kochen in Arsensulfid umwandeln. Die Fällungen sind in Alkohol und in Chloroform löslich.

*Wismut-III* fällt bei allen $p_H$-Werten flockig, gut filtrierbar und quantitativ aus. Die Färbung des Niederschlages vertieft sich mit steigendem $p_H$-Wert von gelb über gelbbraun nach rotbraun. Auch beim Erwärmen wird der Niederschlag dunkler und grobflockiger. Wird die Fällung gekocht, bildet sich braunschwarzes Wismutsulfid. Mit Chloroform sind alle Fällungen bis auf jene, die bei $p_H$ 11 erhalten wird, extrahierbar.

*Tellur-IV* reagiert von $p_H$ 5 aufwärts unter Bildung von gelblichen bis gelblichbraunen, flockigen Niederschlägen. Die Fällungen werden beim Erwärmen grobflockig und zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Tellur. Von Chloroform werden die Niederschläge aufgenommen.

*Selen-IV* fällt in einem $p_H$-Bereich von 1 bis 7 in gelben Flocken aus. Nur der in stark saurer Lösung erhaltene Niederschlag enthält das gesamte Selen, während Fällungen, die bei anderen $p_H$-Werten erhalten werden, zufolge ihrer schlechten Filtrierbarkeit nicht quantitativ verlaufen. In Chloroform sind alle Selen-Niederschläge löslich. Beim Kochen der gefällten Niederschläge erfolgt auch hier die Abscheidung des Metalles.

Ein eigenartiges Verhalten dem Reagens gegenüber zeigt Chromation. Es erzeugt schon in Spuren eine intensive und sehr beständige Rotfärbung, eine Reaktion, die in einer folgenden Arbeit behandelt werden soll.

*b) Reaktionen mit m-aminophenyl-dithiocarbaminsaurem Ammonium.*

Niederschläge, die mit diesem Reagens erhalten werden, sind wie jene der Ortho-Verbindung zumeist grobflockig, gut filtrierbar und zeigen auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in organischen Solvenzien analoges Verhalten. Die Selektivität, die durch Einstellen der Lösungen auf bestimmte $p_H$-Werte erreicht werden kann, ist hier nicht so stark ausgeprägt. Gegenüber der entsprechenden Ortho-Verbindung sind jedoch erhebliche Unterschiede vorhanden, die es gerechtfertigt erscheinen lassen, auch die Reaktionen der Meta-Verbindung mit Kationen zu untersuchen.

Einzelne Kationen, die mit dem Ortho-Reagens nicht reagieren, z. B.: $U^{6+}$, $Sb^{3+}$, $Sb^{5+}$, $Sn^{2+}$ u. a., bilden mit dem Meta-Reagens Niederschläge und umgekehrt, z. B. $Mo^{6+}$. Dadurch sind wiederum einige neue Trennmöglichkeiten gegeben. Zur raschen Orientierung s. Tabelle 2.

*Reaktionen mit dem Meta-Reagens:*

*Vanadin-V* reagiert in stark saurer Lösung unter Bildung eines feinflockigen, gelben Niederschlages, der gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich, dagegen in Chloroform leicht löslich ist. Die Fällung verläuft quantitativ und der Niederschlag verändert sich auch beim Kochen nicht.

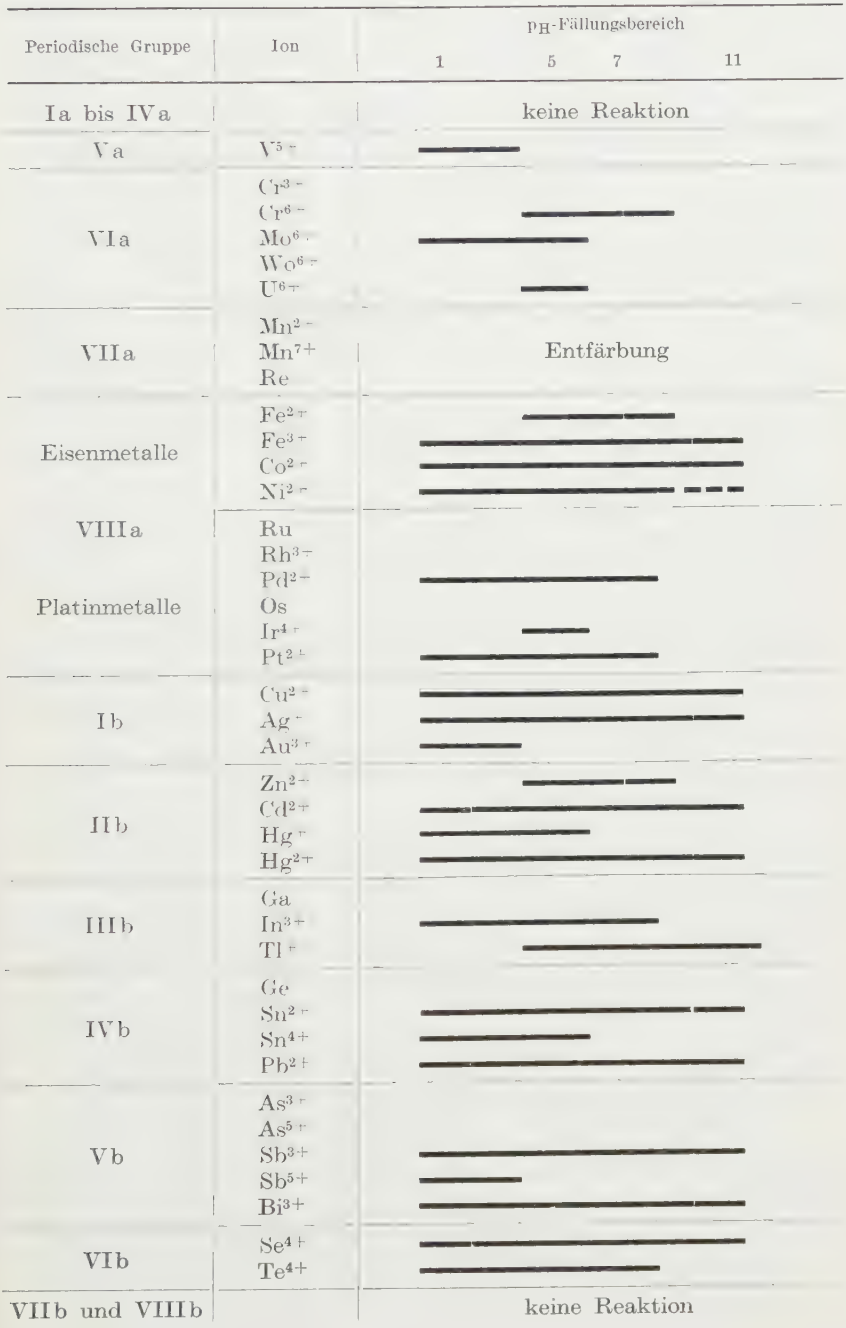
*Chrom-VI* erzeugt in essigsaurer Lösung schon in der Kälte einen graugrünen Niederschlag, während die ebenfalls quantitative Fällung in neutraler Lösung erst beim Erwärmen eintritt. In stark saurer oder in ammoniakalischer Lösung erfolgt keine Reaktion. In Alkohol sind die Niederschläge unlöslich, von Chloroform wird nur der in essigsaurer Lösung erhaltene Niederschlag aufgenommen. Eine Farbreaktion konnte mit diesem Reagens — im Gegensatz zur entsprechenden Ortho-Verbindung — nicht festgestellt werden.

*Molybdän-VI* bildet in essigsaurem Medium einen rotbraunen, voluminösen Niederschlag, der in viel Alkohol mit rotvioletter Färbung löslich ist. In stark saurer Lösung entsteht ebenfalls eine rotbraune Fällung, die aber erst beim Erwärmen grobflockig wird. Die Fällungen sind quantitativ und in Chloroform löslich.

*Uran-VI* bildet in essigsaurem Medium einen orangefarbenen, feinflockigen und gut filtrierbaren Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich ist. Beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen und wird beim Kochen gelb und gallertig. Die Fällung des Uran-VI erfolgt quantitativ.

*Mangan-VII* wird bei allen $p_H$-Werten entfärbt.

Tabelle 2.


Periodische Gruppe
Ion
pH-Fällungsbereich
1
5
7
11
Ia bis IVa
keine Reaktion
Va
$V^{5+}$
VIa
$Cr^{3+}$
$Cr^{6+}$
$Mo^{6+}$
$W^{6+}$
$U^{6+}$
VIIa
$Mn^{2+}$
$Mn^{7+}$
Re
Entfärbung
Eisenmetalle
$Fe^{2+}$
$Fe^{3+}$
$Co^{2+}$
$Ni^{2+}$
VIIIa
Platinmetalle
Ru
$Rh^{3+}$
$Pd^{2+}$
Os
$Ir^{4+}$
$Pt^{2+}$
Ib
$Cu^{2+}$
$Ag^{+}$
$Au^{3+}$
IIb
$Zn^{2+}$
$Cd^{2+}$
$Hg^{+}$
$Hg^{2+}$
IIIb
Ga
$In^{3+}$
$Tl^{+}$
IVb
Ge
$Sn^{2+}$
$Sn^{4+}$
$Pb^{2+}$
Vb
$As^{3+}$
$As^{5+}$
$Sb^{3+}$
$Sb^{5+}$
$Bi^{3+}$
VIb
$Se^{4+}$
$Te^{4+}$
VIIb und VIIIb
keine Reaktion

*Eisen-II* fällt in essigsaurem und neutralem Medium als braunschwarzer bis schwarzer Niederschlag quantitativ aus. Die Fällung ist grobflockig, in Alkohol unlöslich, wird jedoch von Chloroform leicht aufgenommen.

*Eisen-III* erzeugt in stark saurem Medium einen grobflockigen, schwarzen Niederschlag, in essigsaurem und in neutralem Medium entstehen dunkelbraune bzw. grünbraune, feinflockige Fällungen, die beim Kochen ebenfalls schwarz werden. In ammoniakalischer Tartratlösung wird Eisen-III erst beim Kochen als schwarzer Niederschlag ausgefällt. Alle Fällungen sind quantitativ und mit Chloroform extrahierbar. In Alkohol sind die Niederschläge unlöslich.

*Kobalt-II* liefert bei allen $p_H$-Werten gelb- bis dunkelgrüne, dickflockige, quantitative Fällungen, die sich beim Kochen nicht verändern. In Alkohol sind alle Niederschläge, außer dem in stark saurer Lösung erhaltenen, nicht löslich, während in Chloroform alle Fällungen löslich sind.

*Nickel-II* bildet ebenfalls bei sämtlichen $p_H$-Werten grüne bis braune Fällungen, die — bis auf den aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Niederschlag — gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol sind die Niederschläge zum Teil, in Chloroform vollständig löslich. Beim Kochen erfolgt keine Veränderung der Niederschläge, außer dem in stark saurer Lösung gefällten, der sich fast vollständig auflöst.

*Rhodium* reagiert nicht.

*Ruthenium* und *Osmium* wurden nicht untersucht.

*Palladium-II* bildet in salz- bzw. essigsaurer Lösung einen gelben, in neutraler Lösung rotbraunen, grobflockigen und gut filtrierbaren Niederschlag. Dieser ist in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und verändert sich beim Kochen nicht. Alle Fällungen sind quantitativ.

*Iridium-IV* bildet in essigsaurer Lösung einen gelben, grobflockigen Niederschlag, der beim Kochen bräunlich wird, in Alkohol unlöslich und in Chloroform löslich ist. In neutraler oder auch in salzsaurer Lösung entsteht allmählich eine schwache Trübung.

*Platin-II* reagiert in essigsaurer Lösung sofort, in neutraler und in salzsaurer Lösung in der Kälte verzögert. Aber auch hier kann die quantitative Ausflockung durch Erhitzen erreicht werden. Der Niederschlag ist in salzsaurer Lösung braun, in essigsaurer und in neutraler Lösung gelb gefärbt, in Alkohol unlöslich und in Chloroform leicht löslich.

*Kupfer-II* wird bei allen $p_H$-Werten als grüner bis braungrüner Niederschlag gefällt, der nicht in Alkohol, wohl aber in Chloroform löslich ist. Die Fällungen erfolgen quantitativ und verändern sich beim Kochen nicht.

*Silber-I* fällt ebenfalls bei sämtlichen $p_H$-Werten quantitativ als gelbbrauner, rasch dunkel werdender Niederschlag aus. Die Fällungen sind gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich und in Chloroform schwer löslich. Beim Kochen werden die Niederschläge schwarz.

*Gold-III* wird nur in stark saurer Lösung in Form eines gelbbraunen, grobflockigen Niederschlages, der gut filtrierbar ist, ausgefällt. Die Fällung ist quantitativ, in Alkohol unlöslich, in Chloroform jedoch löslich. Beim Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen und wird auch durch Kochen nicht weiter verändert.

*Zink-II* bildet in essigsaurer und in neutraler Lösung weiße, gelartige Niederschläge, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform aber löslich sind. Die Fällungen sind quantitativ, werden beim Erwärmen grobflockig und verändern sich beim Kochen nicht.

*Cadmium-II* erzeugt bei sämtlichen $p_H$-Werten weiße bis gelblichweiße, feinflockige Niederschläge, die sich beim Erhitzen zusammenballen und mehr oder weniger stark gelb gefärbt erscheinen. In heißer verd. Salzsäure ist der Niederschlag fast vollständig löslich. Die Fällungen sind quantitativ, gut filtrierbar, in Alkohol unlöslich und in Chloroform leicht löslich.

*Quecksilber-I* liefert in sauren Lösungen schwarze, pulvrige Fällungen, die quantitativ und gut filtrierbar sind. Die aus essigsaurer Lösung erhaltene Fällung ist in Chloroform schwer löslich, während der in stark saurer Lösung erhaltene Niederschlag in Chloroform leicht löslich ist. Beim Erwärmen verändern sich die Fällungen nicht, beim Kochen werden sie jedoch zum größten Teil aufgelöst.

*Quecksilber-II* erzeugt bei sämtlichen $p_H$-Werten gelbe, flockige Niederschläge, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform aber löslich sind. Beim Erhitzen verfärben sich die sonst gut filtrierbaren und quantitativen Fällungen unter Bildung von Sulfid.

*Gallium* wurde nicht untersucht.

*Indium-III* reagiert in salzsaurer, essigsaurer und in neutraler Lösung unter Bildung von weißen, grobflockigen, in Alkohol unlöslichen Niederschlägen, die aber von Chloroform gelöst werden. Auch beim Kochen der Niederschläge mit verd. Mineralsäuren tritt Lösung ein.

*Thallium-I* bildet in schwach saurer bis ammoniakalischer Lösung gelbe, grobflockige und gut filtrierbare Niederschläge. Diese sind quantitativ, in Alkohol unlöslich, werden aber von Chloroform leicht aufgenommen. Beim Kochen werden die Fällungen nicht verändert.

*Germanium* reagiert nicht.

*Zinn-II* bildet bei sämtlichen $p_H$-Werten gelbe Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. Sie sind nicht löslich in Alkohol, wohl aber in Chloroform und werden durch Kochen nicht verändert.

*Zinn-IV* reagiert wie Zinn-II, jedoch nur in saurem Gebiet.

*Blei-II* reagiert bei allen $p_H$-Werten und bildet gelbe, feinflockige und gut filtrierbare, quantitative Fällungen. Diese sind in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und werden beim Erhitzen schwarz. In heißer verd. Mineralsäure ist die Blei-Fällung löslich.

*Arsen-III* und *Arsen-V* reagieren nicht.

*Antimon-III* bildet in saurer und neutraler Lösung gelbe Fällungen, in ammoniakalischer Lösung erst beim Kochen einen orangeroten Niederschlag. Die Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ, in Alkohol nicht, in Chloroform nur zum Teil löslich. Die Fällung, die in essigsaurer Lösung erhalten wird, färbt sich beim Kochen ebenfalls orangerot.

*Antimon-V* reagiert nur in stark saurer Lösung unter Bildung eines gelblichweißen, beim Kochen rein gelb werdenden Niederschlages. Dieser ist in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich.

*Wismut-III* bildet dottergelbe, in ammoniakalischer Lösung bald braun werdende Niederschläge mit guter Filtrierbarkeit. Die Fällungen sind quantitativ, in Chloroform löslich und verwandeln sich beim Kochen in braunes bis schwarzes Wismutsulfid.

*Selen-IV* erzeugt gelbe Fällungen, in ammoniakalischer Lösung erst beim Kochen einen orangefarbigen Niederschlag. Auch alle anderen Fällungen werden beim Erhitzen orangefarben und beim Kochen wird rotes Selenmetall abgeschieden. Alle Fällungen sind quantitativ und die aus essigsaurer und aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen Niederschläge sind auch in Chloroform löslich.

*Tellur-IV* bildet in saurer bis neutraler Lösung rotbraune bis schwarze, quantitative und gut filtrierbare Niederschläge. In Chloroform sind die aus sauren Lösungen erhaltenen Fällungen löslich; beim Kochen lösen sie sich unter Abscheidung von metallischem Tellur auf.

*c) Reaktionen des p-aminophenyl-dithiocarbaminsauren Ammoniums.*

Auch mit diesem Reagens werden zahlreiche quantitative Fällungen erhalten und es gilt hier im großen und ganzen dasselbe, was bereits vom allgemeinen Verhalten der entsprechenden Meta-Verbindung gesagt wurde.

Im folgenden sei auch hier zur Orientierung die Tabelle 3 angeführt und die Reaktionen mit den einzelnen Kationen beschrieben:

*Vanadin-V* reagiert in essigsaurer Lösung unter Bildung einer nur schwachen Trübung, während aus salzsaurer Lösung eine quantitative und gut filtrierbare Fällung erhalten werden kann. Diese ist grüngelb gefärbt, in Chloroform löslich und verändert sich beim Kochen nicht.

*Chrom-VI* zeigt im Gegensatz zu den entsprechenden Ortho- und Meta-Verbindungen mit diesem Reagens weder eine Farb- noch eine Fällungsreaktion.

*Molybdän-VI* wird aus essigsaurer und aus salzsaurer Lösung in Form eines braunen bzw. dunkelweinroten, pulvrigen Niederschlages quantitativ und gut filtrierbar ausgefällt. Die Fällungen sind in Alkohol unlöslich, in Chloroform löslich und verändern sich beim Erwärmen nicht. In kochender verd. Mineralsäure sind die Niederschläge jedoch löslich.

*Uran-VI* reagiert in neutralem und essigsaurem Milieu und bildet rotbraune, flockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol wie auch in Chloroform sind die Niederschläge löslich und auch beim Kochen tritt vollständige Lösung ein.

*Mangan-II* bildet in essigsaurer Lösung einen gelbgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen rein gelb färbt und beim Kochen allmählich gelöst wird. In Alkohol ist der Niederschlag unlöslich, in Chloroform hingegen löslich.

*Mangan-VII* wird bei allen $p_H$-Werten entfärbt.

*Rhenium* wurde nicht untersucht.

*Eisen-II* erzeugt in essigsaurer oder neutraler Lösung braunschwarze Fällungen, die gut filtrierbar, quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen werden die Fällungen orangebraun, beim Abkühlen entsteht wieder die ursprüngliche Färbung, während bei anhaltendem Kochen langsam Eisensulfid entsteht.

*Eisen-III* reagiert nur in sauren Lösungen und bildet schwarze, grobflockige Niederschläge, die in Alkohol und auch in Chloroform unlöslich sind. Die gut filtrierbaren und quantitativen Fällungen werden beim Kochen in das Sulfid umgewandelt. Aus ammoniakalischer Tartratlösung entsteht stark verzögert ein gelblicher, feinflockiger Niederschlag.

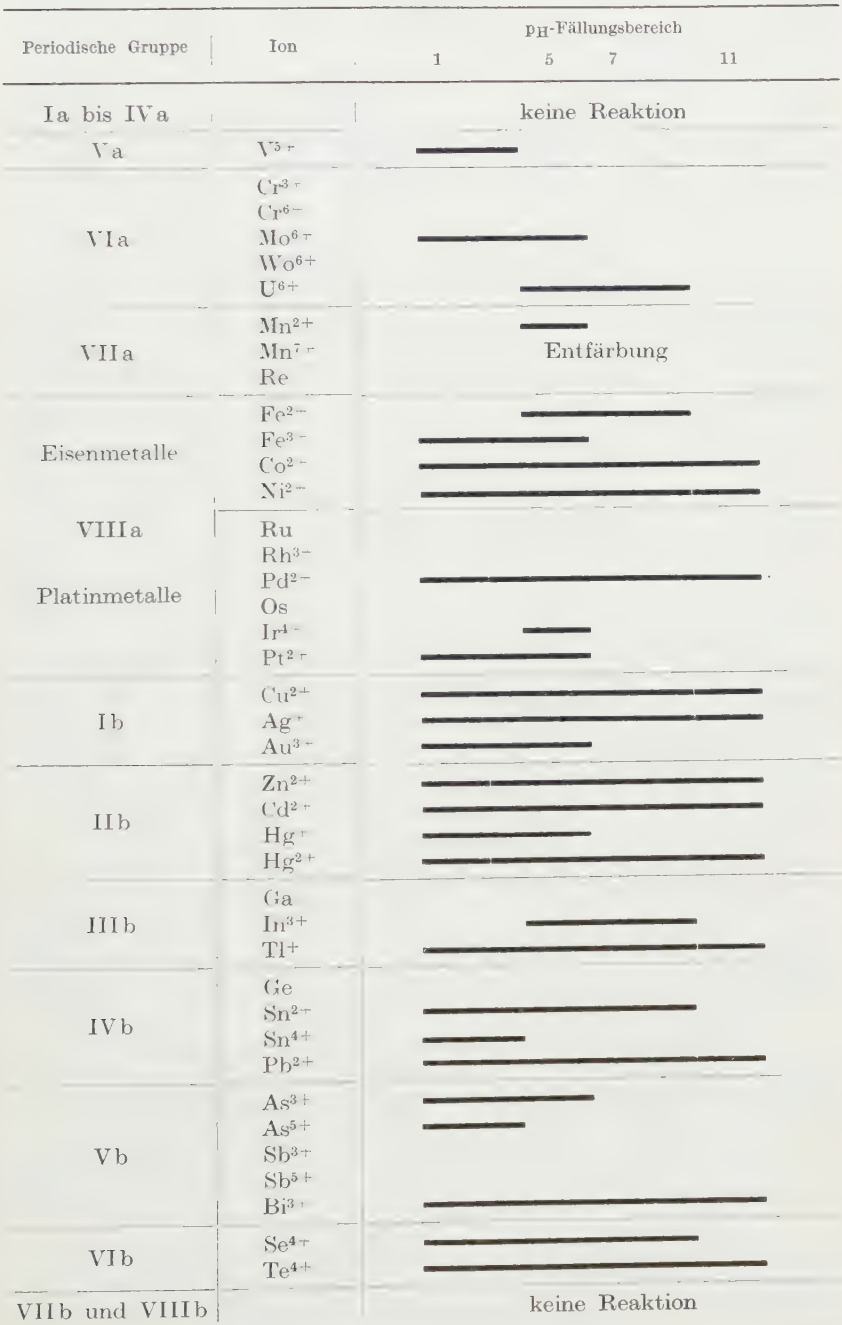
*Kobalt-II* liefert bei sämtlichen $p_H$-Werten grünbraune bis braunschwarze, flockige Fällungen, die gut filtrierbar, quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Kochen werden die Fällungen nicht verändert.

*Nickel-II* reagiert wie Cobalt-II.

*Ruthenium* und *Osmium* wurden nicht untersucht.

*Rhodium-III* reagiert nicht.

Tabelle 3.


Periodische Gruppe
Ion
pH-Fällungsbereich
1
5
7
11
Ia bis IVa
keine Reaktion
Va
$V^{5+}$
VIa
$Cr^{3+}$
$Cr^{6-}$
$Mo^{6+}$
$Wo^{6+}$
$U^{6+}$
VIIa
$Mn^{2+}$
$Mn^{7+}$
Re
Entfärbung
Eisenmetalle
$Fe^{2-}$
$Fe^{3+}$
$Co^{2+}$
$Ni^{2-}$
VIIIa
Platinmetalle
Ru
$Rh^{3-}$
$Pd^{2-}$
Os
$Ir^{4+}$
$Pt^{2+}$
Ib
$Cu^{2+}$
$Ag^{+}$
$Au^{3+}$
IIb
$Zn^{2+}$
$Cd^{2+}$
$Hg^{+}$
$Hg^{2+}$
IIIb
Ga
$In^{3+}$
$Tl^{+}$
IVb
Ge
$Sn^{2+}$
$Sn^{4+}$
$Pb^{2+}$
Vb
$As^{3+}$
$As^{5+}$
$Sb^{3+}$
$Sb^{5+}$
$Bi^{3+}$
VIb
$Se^{4+}$
$Te^{4+}$
VIIb und VIIIb
keine Reaktion

*Palladium-II* wird bei allen $p_H$-Werten in Form einer gelben, flockigen Verbindung, die beim Kochen beständig ist, ausgefällt. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform löslich. Alle Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ.

*Iridium-IV* wird nur aus essigsaurer Lösung unter Bildung eines eigelben Niederschlages ausgefällt, der gut filtrierbar und in Chloroform löslich ist.

*Platin-II* wird in salzsaurer Lösung als hellbrauner, in Chloroform schwer löslicher Niederschlag ausgefällt. In essigsaurer Lösung entsteht eine eigelbe, in Chloroform gut lösliche Fällung. In Alkohol sind beide Niederschläge unlöslich.

*Kupfer-II* liefert bei allen $p_H$-Werten braunschwarze, grobflockige Fällungen, die quantitativ, gut filtrierbar und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen werden die in saurer Lösung erhaltenen Niederschläge ocker- bis orangefarbig.

*Silber-I* reagiert ebenfalls bei sämtlichen $p_H$-Werten und bildet gelbe bis orangefarbene, rasch schwarz werdende, grobflockige Niederschläge, die in Chloroform löslich sind. Beim Erwärmen verändern sich die Fällungen nicht, beim Kochen aber werden sie unter Abscheidung von metallischem Silber aufgelöst.

*Gold-III* bildet in sauren Lösungen graubraune bis rostbraune, gut filtrierbare und quantitative Fällungen, die in Alkohol und in Chloroform leicht löslich sind. Beim Erhitzen gehen die Niederschläge teilweise in Lösung.

*Zink-II* bildet bei allen $p_H$-Werten weiße, in sauren Lösungen etwas gelbliche, grobflockige, zum Teil gallertige Niederschläge. Die Fällungen verändern sich beim Erwärmen nicht und sind in Chloroform und auch in heißer verd. Mineralsäure löslich.

*Cadmium-II* bildet ebenfalls weiße bis gelbliche, in Chloroform lösliche Niederschläge. Beim Erhitzen erleiden die Fällungen keine Veränderung. In Alkohol sind sie nicht löslich.

*Quecksilber-I* reagiert in stark saurer Lösung unter Bildung eines gelben, rasch braun werdenden Niederschlages. Aus essigsaurer Lösung fällt es schwarz aus. Beide Niederschläge sind gut filtrierbar und in Chloroform löslich. Die in schwach saurer Lösung erhaltene Fällung ist auch in Alkohol löslich. Beim Erwärmen erfolgt grobe Ausflockung und die Lösung wird klar, während sich die Niederschläge beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber auflösen.

*Quecksilber-II* wird bei allen $p_H$-Werten gefällt. Die Niederschläge sind gelb, gut filtrierbar und in Chloroform löslich. Der im alkalischen Gebiet erhaltene Niederschlag wird rasch braunschwarz, während alle anderen Fällungen sich erst beim Kochen verfärben.

*Gallium* wurde nicht untersucht.

*Indium-III* reagiert in schwach saurer und in neutraler Lösung und bildet weiße, in Chloroform lösliche Niederschläge. Sie sind in Alkohol unlöslich und verändern sich beim Kochen nicht. Von heißer verd. Mineralsäure werden die Fällungen gelöst.

*Thallium-I* bildet bei sämtlichen $p_H$-Werten grüngelbe bis reingelbe, grobflockige Fällungen, die quantitativ und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen tritt keine Veränderung ein.

*Germanium* reagiert nicht.

*Zinn-II* bildet in sauren bis neutralen Lösungen gelbe, grobflockige Fällungen, die gut filtrierbar und quantitativ sind. In Alkohol sind die Fällungen unlöslich, in Chloroform jedoch löslich. Beim Kochen erfolgt

Verfärbung der Niederschläge nach braun, wahrscheinlich unter Bildung des Sulfides.

*Zinn-IV* fällt nur in stark saurem Gebiet in Form eines grünlichgelben, gut filtrierbaren Niederschlages aus. Dieser ist in Chloroform löslich und wird durch Kochen nicht verändert.

*Blei-II* bildet bei allen $p_H$-Werten gelbe, grobflockige, gut filtrierbare und quantitative Fällungen, die nicht in Alkohol, wohl aber in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen verändern sich die Niederschläge nicht, außer jenem, der im alkalischen Gebiet erhalten wird. Dieser formt sich beim Kochen in das Sulfid um.

*Arsen-III* reagiert in stark und schwach saurer Lösung.

*Arsen-V* reagiert nur in stark saurem Gebiet unter Bildung von gelben, gut filtrierbaren Niederschlägen, die in Alkohol unlöslich, in Chloroform jedoch löslich sind. Durch Kochen werden die Niederschläge nicht verändert.

*Antimon-III* und *Antimon-V* reagieren in der Kälte nicht, wohl aber wird beim Kochen Antimon als Sulfid ausgefällt.

*Wismut-III* bildet bei sämtlichen $p_H$-Werten orangegelbe, grobflockige und gut filtrierbare Fällungen, die quantitativ und in Chloroform löslich sind. In Alkohol sind die Niederschläge nicht löslich und beim Kochen verfärben sie sich nach braun bis braunschwarz.

*Selen-IV* erzeugt in sauren bis neutralen Lösungen gelbe, grobflockige und gut filtrierbare Fällungen, die auch quantitativ sind. In Chloroform sind die Niederschläge löslich; beim Kochen wird metallisches Selen abgeschieden.

*Tellur-IV* bildet in stark saurer Lösung einen gelbroten, in schwach saurer Lösung einen eigelben, bald orange werdenden Niederschlag; in neutraler Lösung entsteht ein gelbbrauner, rasch braun werdender und in alkalischer Lösung erst nach einigen Minuten ein grünlichweißer Niederschlag. Alle Fällungen sind gut filtrierbar und quantitativ, in Chloroform jedoch nur schwer löslich. Auch von Alkohol werden die Niederschläge nicht gelöst. Die in alkalischer Lösung erhaltene Fällung bildet seidige Schlieren, die beim Erhitzen flockig und beim Kochen nahezu vollständig aufgelöst werden. Alle übrigen Fällungen scheiden beim Kochen Tellur ab.

## Zusammenfassung.

Es werden Metallfällungen mit o-, m- und p-Aminophenyl-dithiocarbaminat beschrieben. Die Fällungen sind zum Großteil schwer löslich und gut filtrierbar. Die Extraktionsmöglichkeiten mit organischen Solvenzien wurden studiert, ebenso die $p_H$-Abhängigkeit bei der Bildung der einzelnen Niederschläge festgestellt. Trennmöglichkeiten, speziell in saurem Gebiet, sind gegeben. Der Unterschied im Einfluß der Stellung der Aminogruppe am Kern tritt deutlich hervor. Eine sehr empfindliche Reaktion zeigt das Ortho-Reagens mit Chromation (ähnlich dem Diphenylcarbazid).

## Summary.

A description is given of the precipitation of metal ions with o-, m-, and p-aminophenyl dithiocarbamate. For the most part, the precipitates have low solubility and filter well. A study was made of the extraction possibilities

with organic liquids, and likewise of the $p_H$ relationship of the formation of the various precipitates. Separation possibilities are stated, particularly in the acid region. The difference in the effect of the position of the amino group is very apparent. The ortho reagent gives a very sensitive reaction with chromate ion (quite similar to diphenyl-carbazide).

**Résumé.**

Description de précipitation de métaux par les dithiocarbaminates d'o-, m- et p-aminophényle. Les précipités sont peu solubles et bien filtrables. On étudie les possibilités d'extraction par solvants organiques et on établit l'influence du $p_H$ dans la formation de précipités uniques. Les possibilités de séparation, particulièrement en milieu acide, sont indiquées. La place du groupement amine sur le noyau joue un rôle important. Le réactif ortho fournit une réaction très précise avec l'ion $CrO_4^=$ (cf le diphénylcarbazide).

**Literatur.**

[1] *M. Delépine*, Bull. soc. chim. France [4] **3**, 643, 652 (1908).
[2] *P. Callan* und *J. Henderson*, Analyst **54**, 650 (1928).
[3] *K. Gleu* und *R. Schwab*, Angew. Chem. **62**, 320 (1950).
[4] *H. Malissa* und *F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1953).
[5] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **142**, 414 (1954); **143**, 182 (1954); **144**, 90, 165 (1955).
[6] *K. L. Cheng*, *R. H. Bray* und *S. W. Melsted*, Analyt. Chemistry **27**, 24 (1955).
[7] *E. Bremanis*, *L. Schaible* und *K. G. Bergner*, Z. analyt. Chem. **145**, 18 (1955).
[8] *S. M. Losanitsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2978 (1907).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie und dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz.

# Über ein Kapillarphotometer*.

Von

**G. Gorbach.**

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 25. April 1955.)*

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift über ein zur quantitativen Papierchromatographie besonders geeignetes Kapillarphotometer berichtet[1]. Seine Empfindlichkeit beruht auf der kapillaren Gestaltung der Meßrohre, wodurch nicht nur die Probemenge erheblich herabgesetzt werden kann, sondern infolge der großen Schichtdicken bis zu 100 mm selbst ganz schwache Färbungen und damit kleinste Substanzmengen kolorimetriert werden können. Die Erfolge, die wir mit diesem einfachen und billigen Gerät erzielten, führten uns schließlich dazu, ein noch exakteres Photometer mit kapillaren Meßrohren zu bauen.

Die Hauptschwierigkeit, die sich diesem Beginnen entgegenstellte, war einerseits in der Optik gelegen, die so beschaffen sein muß, daß das Kapillarrohr in seiner ganzen Länge durchstrahlt wird, und anderseits in der luftblasenfreien Füllung der 100 mm langen Kapillarrohre.

Es hat sich gezeigt, daß unsere ursprüngliche Annahme, das Licht müßte das Kapillarrohr parallel durchstrahlen, sich als unzutreffend erwies. Bei nicht allzu engem Lumen des Kapillarrohres (3 mm) kann man noch mit einem nicht zu stark streuenden Strahlenbündel arbeiten. Im gefüllten Kapillarrohr werden dann die Lichtstrahlen von den Rohrwandungen reflektiert, so daß praktisch keine Lichtverluste auftreten. Das 100 mm lange Kapillarrohr selbst wurde aus einer dicken Kapillare angefertigt, die nach dem Muster der Polarimeterrohre mit Schraubenverschlüssen und entsprechend geschliffenen Enden und Glasfenstern verschlossen wird (Abb. 1). Das Füllen ist auf diese Weise sehr erleichtert. Man benötigt hierzu eine dünne Kapillare mit einer trichterförmigen

* Zu beziehen bei Fa. Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3.

Erweiterung, die in das stehende, auf der unteren Seite verschlossene Kapillarrohr eingeführt wird. Beim Füllen wird die Kapillare langsam herausgezogen. Mit Vorteil verwendet man hierzu auch die von uns vorgeschlagene Spritzpipette[2], die an der Spitze mittels eines Gummi-

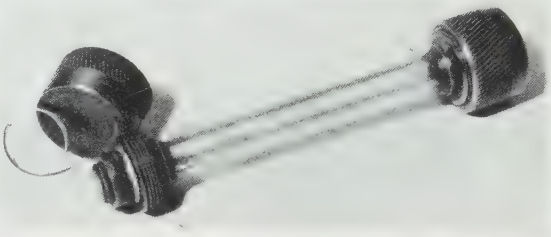


Abb. 1. 100-mm-Kapillarküvette, 3 mm lichte Weite, 0,7 ml Volumen.

schlauches mit einer etwa 12 cm langen Kapillare versehen ist. Luftblasen- und Staubfreiheit ist selbstverständlich Bedingung bei solchen photometrischen Messungen, da sie zu unkontrollierbaren Lichtverlusten und dadurch zu Fehlern führen.

Den Aufbau des Photometers gibt die schematische Darstellung in Abb. 2 wieder. Es besteht aus einer Lichtquelle, 6 V, 30 W, mit kurzem

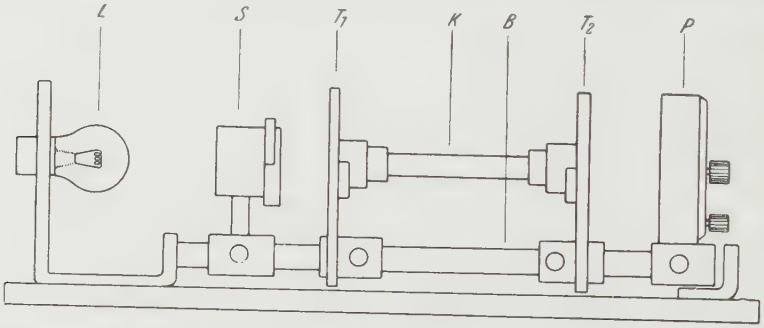



Abb. 2. Schema des Kapillarphotometers. $L$ = Lichtquelle, $B$ = optische Bank, sämtliche Teile des Gerätes darauf verschiebbar, $S$ = Sammellinse mit Filterhalter, $T_1$ und $T_2$ = Küvettenträger, $K$ = Küvette, $P$ = Selen-Photozelle.

Lichtwendel, einem Filterhalter samt Optik, die den Lichtwendel auf die Öffnung des Kapillarrohres fokussiert. Die Träger des Kapillarrohres tragen Blenden, um das unvermeidliche Streulicht abzublenden. Das aus der Küvette austretende Licht wird durch eine Selen-Photozelle mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers nach der Ausschlagsmethode gemessen. Als Stromquelle für die Lampe verwendet man am besten einen Akkumulator höherer Kapazität oder ein Netzanschlußgerät mit einem ausreichend dimensionierten Spannungsstabilisator. Gegenüber

dem bekannten Mikrophotometer von *Krumholz*[3] besitzt unser Gerät bei ungefähr gleichen Probemengen (0,7 ml) eine etwa fünffach höhere Empfindlichkeit und eine Meßgenauigkeit bis zu $\pm 1\%$. Man kann diese noch erhöhen, wenn für die Extinktion 0 nicht das reine Lösungsmittel, sondern eine Lösung bestimmter Konzentration der gesuchten Substanz verwendet wird.

Die Einrichtung hat sich im Institut nicht nur für die papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren, sondern auch zum Nachweis spektralanalytisch schwer oder nicht bestimmbarer Spurenelemente bewährt[4].

**Zusammenfassung.**

Es wird ein Kapillarphotometer beschrieben, das sich durch Verwendung von 100-mm-Kapillarküvetten zur quantitativen Bestimmung von kleinsten Substanzmengen und Spurenelementen eignet.

**Summary.**

A capillary photometer is described, which is suitable for the quantitative determination of extremely small amounts of materials and traces of elements through the use of 100-mm capillary cells.

**Résumé.**

On décrit un photomètre capillaire, qui convient pour la détermination quantitative de produits en quantité extrêmement petite ou de traces d'éléments; on emploie des cuves capillaires de 100 mm de long.

**Literatur.**

[1] *G. Gorbach*, Mikrochem. **39**, 203 (1952).
[2] *G. Gorbach*, Mikrochemische Arbeitstechnik. Graz: Selbstverlag. 1954.
[3] *P. Krumholz*, Mikrochem. **20**, 227 (1936).
[4] *F. A. Pohl* und *H. Demmel*, Analyt. Chim. Acta **10**, 554 (1954).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie und dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz.

# Die mikrophotometrische Bestimmung von Phenol.

Von

**G. Gorbach, O. G. Koch** und **G. Dedic.**

Mit 4 Abbildungen.

*(Eingelangt am 25. April 1955.)*

Das Phenol spielt bekanntlich in mehreren Wissensgebieten eine Rolle und seine quantitative Bestimmung ist daher aus verschiedenen Gründen wünschenswert. Diese erfolgt in Trink- und Abwässern, in die Phenole durch die Industriebetriebe gelangen, einerseits titrimetrisch nach *Koppeschaar*[1] bzw. mikromaßanalytisch nach *Gorbach* und *Rohner*[2] mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 10 $\mu$g Phenol/ml. Anderseits verwendet man die noch empfindlicheren kolorimetrischen Methoden, beispielsweise die Bestimmung nach *Folin* und *Denis*[3], Diazotierungsmethoden nach *Fox* und *Gauge*[4], *Hinden*[5] sowie *Donaldson* und *Furmann*[6], die Bestimmung nach *Gibbs*[7] mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid und das Verfahren mit 4-Aminoantipyrin nach *Ettinger* und Mitarbeitern[8].

Weiters werden Phenol und seine Derivate als Zwischenstufen im Stoffwechsel aromatischer Substanzen beobachtet. Dieser kann, wie von uns berichtet wurde (*Gorbach, Dedic* und *Koch*[9]), auch die Ursache für das gelegentliche Auftreten von Phenol in Bier sein. Erwähnt seien hier die Phenoloxydasen, deren Tätigkeit beim Eiweißabbau zur Melaninbildung führt *(Rippel-Baldes*[10]*)*. Zahlreiche Mikroorganismen bauen bekanntlich aromatische Aminosäuren zu Phenol, Kresol und deren Derivaten ab *(Porter*[11]*)*. Auch hier ist die quantitative Phenolbestimmung zur Erforschung der Stoffwechselvorgänge erforderlich. Die kolorimetrische Bestimmung des Phenols dient ferner auch als Grundlage für die quantitative Erfassung der Phosphatasen, wie in der Milch (*Kay* und *Graham*[12], *Scharer*[13], *Schwarz* und *Fischer*[14]) und bei der Käsereifung, unter Verwendung von Phenylphosphat, das von *Schormüller* und *Lahmann*[15] als günstigstes Substrat erkannt wurde.

Während man bei Wässern genügend Material zur Verfügung hat, um unter Umständen sehr geringe Phenolmengen anzureichern, ist dies bei biochemischer Phenolbildung nicht immer der Fall. Auch liegen die zu untersuchenden Fermente oft nur in geringer Aktivität vor. In solchen Fällen ist die Anwendung der mikrophotometrischen Bestimmungsmethode notwendig.

## Experimentelles.

Für die vorliegende Bestimmungsmethode wurde die Reaktion nach *Gibbs*[7] verwendet, wobei bekanntlich das Phenol mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid einen blauen Indophenolfarbstoff bildet. Diese Methode ist unter den kolorimetrischen eine der empfindlichsten und zeichnet sich außerdem durch die Einfachheit ihrer Durchführung aus.

### *Apparatur.*

Die optischen Messungen zur Ermittlung der Absorptionskurve wurden mit einem Spektralphotometer UNICAM-SP 600 ausgeführt. Die Untersuchung der Versuchseinflüsse und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen. Dazu diente im vorliegenden Falle ein im Institut hergestelltes Mikrophotometer mit Kapillarküvetten *(Gorbach*[21]*)*. Dieses Gerät konnte bereits mit Erfolg bei der kolorimetrischen Bestimmung von Aminosäuren *(Demmel*[16]*)* sowie bei der photometrischen Bestimmung von Kobalt in Blutserum (*Pohl* und *Demmel*[17]) angewendet werden. Die Kapillarküvetten haben eine Schichtdicke von 10 cm, eine lichte Weite von 3 mm und ein Volumen von 0,7 ml. Das Mikrophotometer ist mit einer Lange-Selenzelle und einer Lichtquelle von 6 V, 30 W ausgerüstet. Die durch eine Linse gebündelten Lichtstrahlen sind durch eine Blende auf den Küvettendurchmesser abgegrenzt. Die Lichtquelle ist durch einen Stabilisator nach *Kahovec* und *Treiber*[18] konstant gehalten. Nach der Ausschlagsmethode wird mit Hilfe eines Galvanometers A 75, Kipp en Zonen (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-10}$ Amp.), mit regelbarem Vorschaltwiderstand der Photostrom gemessen.

### *Arbeitsgeräte.*

Für die Durchführung der Mikrobestimmung dienten die von *Gorbach* entwickelten Arbeitsgeräte[19].

### *Reagenzien.*

*Boraxpufferlösung:* 0,2-m Natriumborat (12,404 g Borsäure + 100 ml n NaOH im Liter) mit 0,1-n NaOH auf $p_H$ 9,40 eingestellt.

*Gibbs-Reagens:* 0,4 g 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid (DBC) in 100 ml Äthylalkohol gelöst und filtriert. Die Lösung ist im Dunkeln und bei niedriger Temperatur bis zu 4 Tagen haltbar.

### *Reaktionsbedingungen.*

Die mit dem Spektralphotometer ermittelte maximale Absorption des gebildeten Indophenolfarbstoffes liegt, wie Abb. 1 zeigt, bei 590 bis 610 m$\mu$. Bei allen weiteren Messungen wurde daher mit einem Filter dieses Spektralbereiches gearbeitet.

Die Farbreaktion wird, wie bereits *Gibbs*[7] und *Ettinger*[20] feststellten, durch einige Faktoren beeinflußt. Diese mußten daher für die Mikrobe-

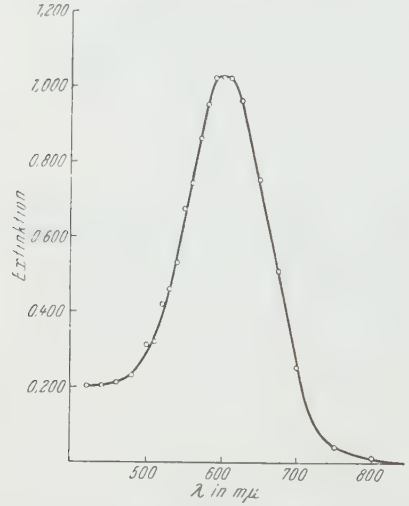



Abb. 1. Absorptionskurve des Indophenolfarbstoffes in wäßriger Lösung, 5 μg Phenol/ml, Schichtdicke 1,00 cm, gemessen mit Spektralphotometer UNICAM-SP 600.

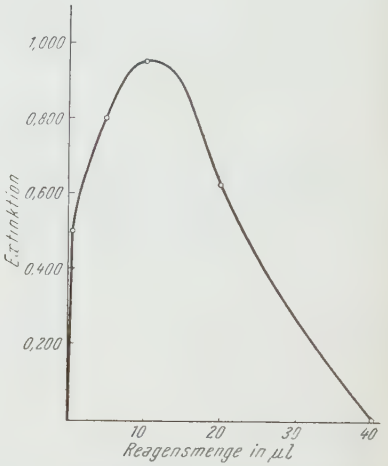



Abb. 2. Der Einfluß der Reagenskonzentration auf die Extinktion des gebildeten Indophenolfarbstoffes, 0,5 μg Phenol/ml, 10-cm-Kapillarküvetten, 590 mμ.

stimmung näher untersucht werden. Der in der später genannten Bestimmungsmethode angeführte Reaktionsansatz diente dabei als Grundlage.

Die Reaktion verläuft am vollständigsten bei $p_H$ 9,40.

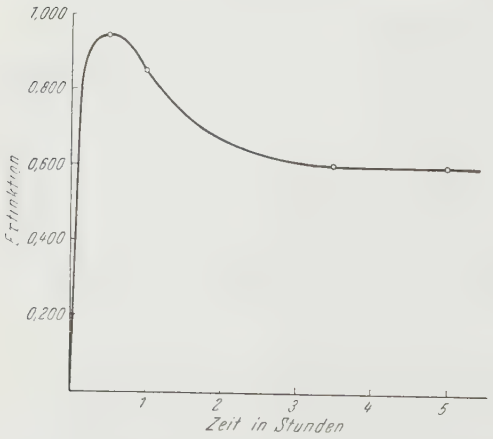



Abb. 3. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Dauer des Reaktionsansatzes, 0,5 μg Phenol/ml, 10-cm-Kapillarküvetten, 590 mμ.

Mit steigender Reagensmenge wird die Farbtiefe der Reaktionslösung immer intensiver. Wie aber aus Abb. 2 hervorgeht, zeichnet sich nach Abzug des Blindwertes deutlich ein Maximum für die im Ansatz zu verwendende Reagensmenge ab, da das Reagens DBC selbst einer gewissen oxydativen Zersetzung unterliegt.

Aus Abb. 3 ersieht man, daß auch die Dauer

der Reaktion einen Einfluß auf die Farbintensität ausübt. Bei den „Makroverfahren" wird als notwendige Reaktionsdauer eine Stunde angegeben, um die maximale Farbintensität zu erreichen, ja *Ettinger* und Mitarbeiter nennen sogar 6 bis 24 Stunden. Bei dem vorliegenden Mikroverfahren zeigte sich hingegen, daß das Farbintensitätsmaximum bereits nach $^1/_2$ Stunde erreicht ist. Nach diesem Zeitpunkt nimmt die Intensität bis zu 3 Stunden um ein Drittel des Anfangswertes ab, um dann konstant zu bleiben und auch nach 24 Stunden unverändert zu sein.

Die ermittelten günstigsten Reaktionsbedingungen sind in der nachfolgenden Arbeitsvorschrift angegeben.

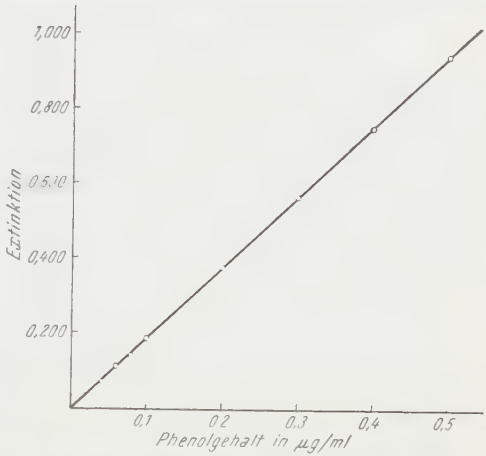



Abb. 4. Eichkurve für die Phenolbestimmung mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid, 10-cm-Kapillarküvetten, 590 mμ.

*Bestimmungsmethode.*

Mit einer 1-ml-Nullpunktpipette wird 1 ml phenolhältige Lösung in einen Schliffspitzbecher gegeben. Man fügt mit einer Membranbürette 200 µl Boraxpufferlösung und anschließend mit einer zweiten Membranbürette 10 µl Reagenslösung hinzu, verschließt den Spitzbecher mit dem Schliffstopfen, schüttelt gut durch und läßt im Dunkeln $^1/_2$ Stunde stehen. In gleicher Weise wird eine Blindprobe durchgeführt. Danach wird von beiden Reaktionsansätzen in 10-cm-Kapillarküvetten bei 590 bis 610 mμ die Extinktion gemessen und aus der Eichkurve nach Abzug des Blindwertes der entsprechende Phenolgehalt entnommen.

Tabelle 1. Beleganalysen.

| Phenolgehalt in µg/ml | | Δ µg/ml | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| theoretisch | gefunden | | |
| 0,04 | 0,041 | + 0,001 | + 2,5 |
| 0,06 | 0,06 | 0,000 | 0 |
| 0,1 | 0,095 | — 0,005 | — 5 |
| 0,2 | 0,205 | + 0,005 | + 2,5 |
| 0,3 | 0,305 | + 0,005 | + 2 |
| 0,4 | 0,4 | 0,000 | 0 |
| 0,4 | 0,395 | — 0,005 | — 1,25 |
| 0,5 | 0,490 | — 0,010 | — 2 |

In Abb. 4 ist die Eichkurve abgebildet, die innerhalb des geprüften Bereiches von 0,01 bis 0,5 $\mu$g Phenol/ml linear verläuft. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Beleganalysen zeigen, daß nach der angegebenen Bestimmungsmethode trotz der nur einfachen und behelfsmäßigen Apparatur Phenolgehalte von 0,01 bis 0,5 $\mu$g/ml mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 2,5% bestimmt werden können.

## Zusammenfassung.

In vielen Fällen ist eine Bestimmung geringer Phenolmengen in wenig Probenmaterial erforderlich. Hierfür wird eine mikrophotometrische Phenolbestimmung angegeben. Mit 1 ml Ausgangslösung wird das Phenol mit 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid bei $p_H$ 9,40 bestimmt und die Extinktion in 10-cm-Kapillarküvetten bei 590 bis 610 m$\mu$ gemessen. Es können Phenolgehalte von 0,01 bis 0,5 $\mu$g/ml mit einem Fehler von $\pm$ 2,5% bestimmt werden.

## Summary.

Frequently it is desired to determine small amounts of phenol in slight quantities of test material.

A microphotometric phenol determination is given to cover such cases. The phenol is determined with 1 ml of starting solution by means of 2.6-dibromoquinone-4-chlorimide at $p_H$ 9.40. The extinction is measured in 10-cm capillary cells at 590–610 m$\mu$. It is possible to determine phenol contents of 0.01 to 0.5 $\mu$g/ml with an error of $\pm$ 2.5%.

## Résumé.

Dans beaucoup de cas on doit doser une petite quantité de mélange de phénol dans très peu de produit à analyser. Dans ce but on décrit une méthode microphotométrique de dosage du phénol. Avec 1 ml de solution on dose le phénol avec la 2,6-dibromoquinone-4-chlorimide à $p_H$ 9,4 et mesure l'absorption dans une cuve à cappillaire de 10 cm à 590—610 m$\mu$. On peut ainsi mesurer des teneurs de 0,01 à 0,5 $\mu$g/ml avec une erreur de $\pm$ 2,5%.

## Literatur.

[1] *W. Koppeschaar*, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).

[2] *G. Gorbach* und *K. Rohner*, Mikrochem. **39**, 299 (1952).

[3] *O. Folin* und *N. Denis*, J. Biol. Chem. **12**, 239 (1912).

[4] *J. J. Fox* und *A. G. H. Gauge*, J. Soc. Chem. Ind. **39**, 260 (1920); **41**, 173 (1922).

[5] *Hinden*, Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasser-Fachmänner **7**, 169 1923).

[6] *Donaldson* und *Furmann*, J. Amer. Water Works Assoc. **18**, 608 (1937).

[7] *H. D. Gibbs*, J. Biol. Chem. **71**, 445 (1927); **72**, 649 (1927).

[8] *M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoft* und *R. N. J. Lishka*, Analyt. Chemistry **23**, 1783 (1951).

[9] *G. Gorbach, G. Dedic* und *O. G. Koch*, Fette u. Seifen (im Druck).

[10] *A. Rippel-Baldes*, Grundriß der Mikrobiologie. Berlin: Springer-Verlag. 1952.
[11] *J. R. Porter*, Bacteriol. Chem. Physiol. New York: Wiley. 1950.
[12] *H. D. Kay* und *W. R. Graham*, J. Dairy Res. **5**, 54 (1933).
[13] *H. Scharer*, J. Dairy Sci. **21**, 21 (1938).
[14] *G. Schwarz* und *O. Fischer*, Milchwiss. **3**, 41 (1948).
[15] *J. Schormüller* und *E. Lahmann*, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 114 (1955).
[16] *H. Demmel*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz 1953.
[17] *F. A. Pohl* und *H. Demmel*, Analyt. Chim. Acta **10**, 554 (1954).
[18] *L. Kahovec* und *E. Treiber*, Chem. Ing. Techn. **25**, 35 (1953).
[19] *G. Gorbach*, Mikrochemische Arbeitstechnik. Graz: Selbstverlag. 1954.
[20] *M. B. Ettinger* und *C. C. Ruchhoft*, Analyt. Chemistry **20**, 1191 (1948).
[21] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 897.

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der Division of Industrial Chemistry, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, an der Universität Melbourne, Australien.

# Das Auswechseln der Substanzschiffchen bei der direkten Bestimmung des Sauerstoffes und anderen Mikroverbrennungsmethoden mittels Magnets*.

Von

**Wilhelm Zimmermann.**

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 3. Mai 1955.)*

Bekanntlich werden bei den Mikroverbrennungsmethoden die Einwaagen fester oder pastenförmiger Substanzen in Platin-, Porzellan- oder Quarzglasschiffchen vorgenommen; auch bei Flüssigkeitseinwaagen dient ein Platinblech als Transportbehälter für die Glaskapillare. Das Einschieben des Schiffchens in das Verbrennungsrohr erfolgte bisher mit Hilfe eines Quarzglasstabes oder dgl., der an seiner Spitze einen kleinen Haken trug, so daß damit nach Beendigung einer Analyse das Schiffchen wieder aus dem Rohr herausgezogen werden konnte. Auch unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß nur ein frisch ausgeglühter Quarzstab für diese Manipulation verwendet wird, stellt die Einführung eines Stabes in ein Verbrennungsrohr allein schon insofern eine Gefahrenquelle dar, als damit Luft und ihre ständigen Begleitbestandteile in das Rohr mit hineingedrückt werden; der Gedanke an die Wirkungsweise einer Luftpumpe liegt nicht allzu fern.

Der Einfluß atmosphärischer Luft auf das Ergebnis einer Analyse ist bei den verschiedenen Verbrennungsmethoden verschieden groß. Er wechselt zwischen Werten, die sich noch innerhalb der erlaubten Fehler-

* Der magnetisch durchgeführte Transport des Substanzschiffchens ist für die Verbrennungsmethoden allgemein anwendbar. Das Prinzip wird im folgenden aber nur an Hand der Sauerstoffbestimmung mit Gegenstromspülung dargelegt. Für Bestimmungsmethoden, die keiner Gegenstromspülung bedürfen, sind die vorliegenden Ausführungen sinngemäß zu vereinfachen und zu kürzen.

grenzen bewegen (Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung), und Ergebnissen, die außerhalb jeglicher Verwendbarkeit stehen (Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung). Dies rührt natürlich daher, daß die Bestandteile der Luft die einzelnen Methoden in verschiedener Art und wechselnder Stärke beeinflussen. Bei einer Stickstoffbestimmung wäre z. B. der Luftstickstoff die einzige Fehlerursache, während der Luftsauerstoff einfach zur Oxydation der organischen Substanz mitverbraucht oder spätestens an der reduzierten Kupferschicht zurückgehalten würde; Kohlendioxyd und Wasserdampf als stete Begleiter der Luft wären überhaupt ohne jeden Einfluß auf das Resultat. Bei einer Sauerstoffbestimmung hingegen würde gerade die Gegenwart von Luftsauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf im Verbrennungsrohr das Resultat verfälschen, während der Luftstickstoff ohne Einfluß bliebe.

Man hat in der Mikroelementaranalyse Einflüsse dieser Art durch Anwendung des Gegenstromprinzips ausgeschaltet, indem man während des Auswechselns der Substanzschiffchen ein Schutzgas in entgegengesetzter Richtung durch das Verbrennungsrohr treibt und diesen Spülvorgang so lange fortsetzt, bis nach der praktischen Erfahrung alle eingedrungenen Störgase wieder ausgetrieben sind. *H. Gysel*[1] verwendet dieses Prinzip für die Stickstoffbestimmung, ebenso *G. Mangeney*[2] und *J. Unterzaucher*[3]. Auch die mikroanalytische Sauerstoffbestimmung nach dem Verfahren von *M. Schütze*[4] ist nur mit Hilfe der Gegenstromspülung möglich; *W. Zimmermann*[5] verwendet dafür eine 70 mm lange Pufferung am Ende des Verbrennungsrohres, wohingegen *J. Unterzaucher*[6] die *Gysel*sche Form vorzieht, die die gesamte Länge des Verbrennungsrohres als Pufferung heranzieht.

Die Praxis hat gezeigt, daß die Gegenstromspülung ihren Zweck voll erfüllt, solange Substanzen zur Analyse gelangen, die ihre Zusammensetzung während des Spülvorganges nicht ändern. *J. Unterzaucher*[7] verweist aber besonders auf die Gefahr des Substanzverlustes bei der Analyse von flüchtigen und flüssigen Analysenproben und führt als Beispiel die Oxalsäure mit zwei Molekülen Kristallwasser an, die schon während des Spülvorganges einen beträchtlichen Teil des Kristallwassers verliert; diese Gefahr rührt hauptsächlich daher, daß bei der von *Unterzaucher* angewandten Gegenstromspülung die Spülgase, kurz bevor sie über die Substanz streichen, durch den Langbrenner auf 1100° C erhitzt werden. Die von *Unterzaucher* vorgeschlagene Kühlung der Substanz mit Kohlensäureschnee während des Spülvorganges muß auf alle Substanzen angewandt werden, über deren Verhalten während des Spülens nichts bekannt ist, das heißt auf praktisch alle Proben, die in einem analytischen Laboratorium zur Analyse gelangen.

Das Tiefkühlen des Verbrennungsrohres an der Stelle, wo das Schiffchen mit Substanz gefüllt deponiert wird, birgt aber eine Gefahr in sich,

auf die hier kurz eingegangen werden soll: Die Substanzseite des Sauerstoff-Verbrennungsrohres wird bekanntlich durch die Abscheidung von Kohle („Substanzkohle")* rasch undurchsichtig. Diese Substanzkohle ist mehr oder weniger aktiv und reichert sich bei jeder weiteren Analyse an. Sie absorbiert Luft, die beim Einführen des Substanzschiffchens in ihre nächste Nähe gebracht wird. Die Tiefkühlung des Verbrennungsrohres an dieser Stelle begünstigt den Adsorptionsvorgang so sehr, daß ein fünfminutliches Spülen im Gegenstrom nicht immer ausreicht. Das Substanzschiffchen muß deshalb frei von Luft sein, bevor es in den mit „Substanzkohle" gefüllten Teil des Verbrennungsrohres geschoben werden darf. Beim Spülvorgang sollte deshalb das Substanzschiffchen in dem Raum zwischen Rohreingang und seitlicher Einleitungskapillare bleiben und der Transport des Schiffchens nach vorwärts und rückwärts sollte nur bei geschlossenem Verbrennungsrohr erfolgen.

Dies wird durch Verwendung eines Permanentmagneten in Verbindung mit einem Haken aus Weicheisen erreicht. Der Transporthaken befindet sich dauernd im Verbrennungsrohr; er wird von außen durch den Magneten beeinflußt. Bei langsamem Fortbewegen des Magneten an der Unterseite des Verbrennungsrohres wandert auch der Haken mit und schiebt dabei ein „im Wege stehendes" Substanzschiffchen vor sich her. Wird dagegen der Magnet an die Oberseite des Verbrennungsrohres gehalten, springt auch der Transporthaken nach oben und wird dort in gleicher Weise fortbewegt. Da aber an der Oberseite des Verbrennungsrohres kein Substanzschiffchen „im Wege steht", schlüpft der Transporthaken über ein Substanzschiffchen einfach hinweg und fällt nach Entfernen des Magneten auf der anderen Seite des Substanzschiffchens wieder herunter; durch Angreifen von unten mit dem Magneten schiebt der Transporthaken das Substanzschiffchen wiederum vor sich her, aber dieses Mal in der anderen Richtung.

Vor Beginn eines jeden Verbrennungsvorganges wird der Transporthaken aus dem Heizbereich zurückgezogen. Er bleibt am Rohreingang liegen und wird erst wieder hervorgeholt, wenn eine Transportbewegung des inzwischen wieder kalt gewordenen Substanzschiffchens notwendig ist. Der Transporthaken übt deshalb weder einen Einfluß auf den Verbrennungsvorgang aus, noch kann er selbst durch den Verbrennungsvorgang beeinflußt werden.

Wir haben 5 mg einer leicht stäubenden Substanz in einem Platinsubstanzschiffchen zweihundertmal (entsprechend 400 Analysen) in einem neuen Verbrennungsrohr magnetisch hin- und hergedrückt und keine Spur eines Substanzverlustes feststellen können.

* „Substanzkohle" zur Unterscheidung von der „Kontaktkohle" des Langbrenners.

Bei Analysen mit (und ohne) Gegenstromspülung braucht deshalb das Substanzschiffchen nicht mehr bei offenem Rohr bis an die Beheizungsstelle vorgeschoben werden; wenn erwünscht, kann es mit Substanz gefüllt jetzt sogar *sehr nahe* an den heißen Langbrenner herangerückt werden, ohne daß sofort entstehende gasförmige Krackprodukte deshalb der Analyse verlorengehen.

Das Substanzschiffchen wird nur wenige Millimeter vom Rohreingang entfernt abgesetzt. Die Notwendigkeit des Spülens bleibt deshalb auf die nächste Umgebung des Rohreinganges beschränkt. Die bisher bei der Sauerstoffbestimmung übliche Spüldauer von 5 Minuten kann jetzt auf 30 Sekunden verkürzt werden. Das Spülgas braucht auch nicht mehr über den auf 1100° C erhitzten Langbrenner geleitet zu werden, sondern es strömt mit Raumtemperatur durch die Seitenkapillare direkt dem Rohreingang zu.

## Apparativer Teil.

*Das Verbrennungsrohr mit den Verschlußkappen.* Es wird ein Quarzglasrohr üblicher Größe (z. B. 10 mm) mit einer seitlichen Einleitungskapillare *e* verwendet. Die Rohrlänge von dem Rohreingang bis zur Einleitungskapillare beträgt 60 mm für alle Methoden, die einer Schutzspülung bedürfen (nur 18 mm ohne Schutzspülung). Es ist darauf zu achten, daß die Anschmelzstelle beim Verlängern zu kurzer Rohre durch Anschmelzen gut verarbeitet ist, um ein Holpern des Substanzschiffchens dort zu vermeiden.

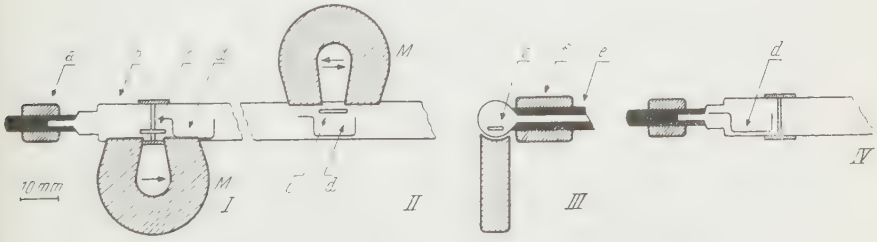



Abb. 1. Magnetischer Transport des Substanzschiffchens.

*I* Stellung von Magnet, Transporthaken und Schiffchen zu Beginn einer Analyse. *II* Stellung von Magnet und Transporthaken beim Richtungswechsel. *III* Frontansicht, seitliche Einleitungskapillare, Transporthaken und Magnet. *IV* Stellung des Schiffchens am Ende einer Analyse (Transporthaken ist bis zur Einleitungskapillare zurückgezogen).

*a* = kleine Verschlußkappe, *b* = große Verschlußkappe, *c* = Transporthaken, *d* = Substanzschiffchen, *e* = seitliche Einleitungskapillare, *t* = Befestigungskork, *M* = Magnet.

Es werden zwei Verschlußkappen verwendet: Eine kleine *a* und eine große *b*. Die große Verschlußkappe ist aus Glas; sie ist so dimensioniert, daß ein Platinsubstanzschiffchen gerade in sie hineinpaßt (vgl. Abb. 1, *IV*). Der Griff des Substanzschiffchens paßt in den verjüngten Teil der großen

Verschlußkappe. Mit Hilfe eines kurzen Schlauchstückes aus Gummi oder Kunststoff wird die große Verschlußkappe an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

Die kleine Verschlußkappe ist ein Gummischlauchstück, dessen eine Seite durch einen Glasstab verschlossen ist. Sie dient zum Verschließen des kapillaren Endes der großen Verschlußkappe. Die lichte Weite dieser Kapillare soll nicht größer als diejenige der Einleitungskapillare *e* des Verbrennungsrohres sein, damit eine leichte Stauung des Spülgases erfolgt. Es ist deshalb besser, sie etwas kleiner zu wählen.

*Das Mikrosubstanzschiffchen aus Platin.* Es ist empfehlenswert, Substanzschiffchen der hohen Form mit den Maßen 12,5 mm lang, 5,5 mm breit und 5,5 mm hoch zu verwenden (Grifflänge nicht mit eingerechnet). Ein Schiffchen wiegt etwa 750 mg. Auch Porzellanschiffchen mit einem Gewicht von 1 g werden noch gut transportiert.

*Der Permanentmagnet und der Transporthaken.* Die Polenden des Magneten *M* müssen eng beisammenstehen, außerdem soll der Magnet, der leichten Handhabung an der Apparatur wegen, klein sein. Hufeisenförmige Taschenmagnete aus Speziallegierung* sind im Handel billig erhältlich; sie sind nur 20 bis 30 mm groß, entwickeln aber dieselbe Kraft wie ein sechsmal größerer Magnet alter Art. Magnete aus Elektrizitätszählern sind ebenfalls verwendbar, weil die Polenden bei dieser Bauart eng zusammengezogen sind. Die Polenden, die bei handelsüblichen Formen plan gehalten sind, werden vor dem Gebrauch (unter Kühlung) ausgeschliffen, so daß sie sich der Rundung des Verbrennungsrohres anpassen (s. Abb. 1, *III*). Bei Nichtgebrauch wird der Magnet an einen Eisenteil des Verbrennungsgestells „geklebt".

Der Transporthaken *c* hat die Form eines Z. Er wird aus dem Draht einer Büroklammer hergestellt. Die Höhe des Transporthakens soll nicht größer sein als die Gesamtlänge der beiden Polenden des verwendeten Magneten und nicht kleiner als der Abstand der Polenden voneinander (in unserem Beispiel Abb. 1, 23 bzw. 5 mm). Dementsprechend verwenden wir einen Transporthaken, der 7 mm hoch ist und dessen Parallelbalken 3 mm lang sind; er wiegt etwa 70 mg.

Die optimale Größe des Transporthakens muß auf die Kraft des verwendeten Magneten abgestimmt sein; man probiert dies in einem leeren Verbrennungsrohr vorher aus. Transporthaken, die für den Magneten zu schwer sind, werden ruckartig fortbewegt und teilen diese Bewegungsart natürlich auch dem Schiffchen mit. Sie werden leicht durch Verkleinern der Parallelbalken verbessert. Transporthaken sollen so klein sein, daß sie über ein Substanzschiffchen hinweggehoben werden können, ohne es zu berühren.

* Taschenmagnet „Eclipse" aus Al-Ni-Co, Sheffield, England.

*Die Halterung für das Verbrennungsrohr.* Um mit dem Magneten die gesamte Länge des Substanzteiles des Verbrennungsrohres entlang fahren zu können, wird die Befestigung des Rohres an der seitlichen Einleitungskapillare vorgenommen. Die Halteklammer greift einen um die Kapillare gelegten Korkring *f* (Abb. 1).

*Die Reinigungsvorrichtung für das Spülgas.* Da jetzt das Spülgas während des Spülens von der Einleitungskapillare *e* dem Rohreingang direkt zuströmt, ohne den Widerstand des erhitzten Kohlekontaktes überwinden zu müssen, ist die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases während der Spülung höher als während einer Analyse. Dies ist der Spülwirkung wegen sehr erwünscht, verlangt aber eine Reinigungsvorrichtung für das Spülgas, die den erhöhten Anforderungen gewachsen ist. Zwei gerade Reinigungsröhren von 100 mm Länge und 15 mm Durchmesser mit Phosphorpentoxyd-Bimsstein bzw. Natronasbest gefüllt haben sich als ausreichend erwiesen.

Da der Bedarf an Spülgas während der Spülperiode höher ist als während der Analyse, soll, bevor mit dem Spülen begonnen wird, ein großer Überschuß an Spülgas aus dem Druckregler strömen. Während des Spülvorganges strömt das Spülgas zwei- bis dreimal so schnell als während der Analyse.

*Allgemeines zur Anwendung des Magneten.* Der Magnet soll dem Transporthaken immer in senkrechter Richtung genähert oder davon entfernt werden: ein Nähern von der Seite veranlaßt den Transporthaken (und damit auch das Substanzschiffchen) zu stoßartigen Fortbewegungen.

Bei Anwendung eines Verbrennungsautomaten kann der bewegliche Brenner oft nicht entfernt werden. Durch Vorwärts- und Rückwärtsschieben während des Schiffchentransportes kann er aber trotzdem leicht aus dem Wege geräumt werden.

## Die Arbeitsweise.

Als erste Handlung zu Beginn einer Analyse wird der Absorptionsteil (Absorptionsröhrchen oder andere Absorptionsgefäße) an die Apparatur angeschlossen. Dann wird die kleine Verschlußkappe *a* abgenommen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases erhöht sich automatisch, wenn für genügend Überschuß im Druckregler vorher gesorgt war.

Nachdem das mit Substanz gefüllte Schiffchen bereitgestellt ist, wird auch die große Verschlußkappe *b* abgenommen. Das Schiffchen wird nun nur 5 mm weit in das Verbrennungsrohr hineingeschoben und dort abgestellt. Die große Verschlußkappe wird wieder aufgesetzt, dann wartet man 30 Sekunden; während dieser Zeit vergewissert man sich noch einmal, daß der Druck im Druckregler nicht abgesunken ist, nötigenfalls reguliert man nochmals nach. Auch die kleine Verschlußkappe wird jetzt wieder aufgesetzt. Das Spülgas nimmt sofort wieder die

übliche Analysengeschwindigkeit an und strömt in Richtung der Absorptionsröhrchen. Der Gasstrom, der als starker Überschuß aus dem Druckregler entweicht, kann wieder gedrosselt werden.

Der Transporthaken lag während dieser Zeit in der Nähe der Einleitungskapillare *e*. Er wird mit hochgestelltem Magnet über das Substanzschiffchen hinweg in die große Verschlußkappe gezogen. Das Verbindungsstück aus Gummi oder Kunststoff stört dabei nur die Sicht, aber nicht die Wirkung des Magneten. Der Magnet wird entfernt und von unten wieder genähert. Mit tiefgestelltem Magnet wird der Transporthaken nun gegen das Substanzschiffchen gezogen, das er bis zum gewünschten Platz vordrückt. Ein Substanzschiffchen kann jetzt bei Bedarf viel näher an den erhitzten Langbrenner geschoben werden. Der Transporthaken wird *sofort* wieder dem Rohreingang zu bis hinter die seitliche Einleitungskapillare gezogen, wo er während der Verbrennungsdauer verbleibt.

Nun findet die Verbrennung statt. Wenige Minuten vor dem Ende einer Analyse wird der Transporthaken bei hochgestelltem Magneten über das jetzt leere Substanzschiffchen hinweggezogen und auf der anderen Seite zwischen Schiffchen und Langbrenner fallen gelassen. Der Magnet faßt jetzt von unten und bringt so Transporthaken und Substanzschiffchen in umgekehrter Richtung wieder nach hinten dem Rohreingang zu. Das Substanzschiffchen wird bis in die große Verschlußkappe hineingedrückt, wo es bis zum nächsten Öffnen liegen bleibt (Abb. 1, *IV*). Der Transporthaken dagegen wird sofort wieder bis zur seitlichen Einleitungskapillare *e* zurückgezogen. Das Verbrennungsrohr ist jetzt für die nächste Analyse bereit.

## Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie ein Substanzschiffchen mit Hilfe eines eisernen Transporthakens, der von außen durch einen Magneten beeinflußt wird, in einem geschlossenen Mikroverbrennungsrohr hin- und hergeschoben werden kann. Die Arbeitsweise wird an Hand der direkten Sauerstoffbestimmung dargelegt, weil die neue Technik bei Methoden, die einer Gegenstromspülung bedürfen, ganz allgemein besondere Vorteile bringt. Im Falle der Sauerstoffbestimmung hilft die Anwendung des magnetischen Transportes sogar, eine Fehlerquelle zu beseitigen. Der allgemeinen Anwendung auch bei Verbrennungsmethoden, die keiner Gegenstromspülung bedürfen, steht nichts im Wege.

## Summary.

It has been shown that the platinum boat used in a micro combustion apparatus can be moved backwards and forwards by means of an iron guide controlled by a magnet. This modification is particularly useful in those methods which need a gas by-pass system in the apparatus. In the direct

oxygen determination, this technique eliminates one serious source of error. Even in those determinations which do not need by-pass systems, this modification can still be used with advantage.

**Résumé.**

On montre que l'on peut introduire ou sortir une nacelle d'un tube à combustion avec l'aide d'un crochet de fer (fixé sur la nacelle) sur lequel on fait agir un aimant. On expose une méthode de dosage direct de l'oxygène, cette nouvelle technique comportant un rinçage à contre-courant. Dans le cas du dosage de l'oxygène l'emploi du transport magnétique élimine une source d'erreur. L'emploi général n'est pas contrarié, même dans les méthodes de combustion qui n'ont besoin d'un rinçage à contre-courant.

**Literatur.**

[1] *H. Gysel*, Helv. Chim. Acta **22**, 1091 (1939); **35**, 802 (1952).
[2] *G. Mangeney*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 74 (1950).
[3] *J. Unterzaucher*, Chem. Ing. Techn. **6**, 128 (1950).
[4] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241 (1939).
[5] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).
[6] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[7] *J. Unterzaucher*, Analyst **77**, 592 (1952).

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

# Fluorometrische Mikrobestimmung von Uran mit Morin.

Von

**E. Tomić** und **F. Hecht.**

Mit 4 Abbildungen.

*(Eingelangt am 16. Mai 1955.)*

Von den bisher bekannten quantitativen Mikrobestimmungsarten des Urans ist jene, die die Messung der Fluoreszenz einer uranfluoridhaltigen Natriumfluoridschmelze benützt, wegen ihrer Empfindlichkeit die am häufigsten verwendete. Genaue Resultate sind nach dieser Methode jedoch nur zu erzielen, wenn eine absolute Messung der Fluoreszenzintensität möglich ist, eine Voraussetzung, die bei der uns bisher zur Verfügung stehenden Apparatur für feste Proben nicht gegeben ist[1]. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um eine einfache, rasche und genaue Methode zur Bestimmung von Uranmengen von 0,5 bis 5 $\mu$g auszuarbeiten. Sie sollte Uranbestimmungen in Meerwässern und Tiefseesedimenten ermöglichen, deren Urangehalt (im Liter bzw. Gramm) in dieser Größenordnung liegt.

Von den von uns auf ihre Eignung für diesen Zweck untersuchten organischen Verbindungen erwies sich Morin am geeignetsten. Versetzt man eine neutrale Uranylnitratlösung mit Morin, so ist eine Abnahme der Fluoreszenz von Morin zu beobachten. Diese Fluoreszenzlöschung ist der Urankonzentration proportional und daher zur quantitativen Bestimmung von Uran geeignet.

## I. Lösungen und Reagenzien.

Die *Uran*stammlösung enthielt 1 mg/ml. Sie wurde durch Lösen der entsprechenden Menge Uranylnitrat in Wasser hergestellt. Das Uranylnitrat (p. A. Merck) war vorher durch Ätherextraktion vollständig von Verunreinigungen befreit worden. Der Gehalt der daraus bereiteten Lösung wurde durch Bestimmung des Urans als Oxinat überprüft. Aus dieser Stammlösung wurde durch entsprechende Verdünnung eine Standardlösung hergestellt, die 10 $\mu$g/ml enthielt. Beiden Lösungen wurden 10 Vol.-% $HNO_3$ (p. A. Merck) zugesetzt.

Die *Morin*lösung war 0,01%ig. Als Lösungsmittel diente Aceton. Da sich das käufliche Morin (von Fa. Geigy) in einer Reihe von Versuchen als ungeeignet erwies, wurde es nach der Metode von *Perkin* und *Pate*[2] gereinigt. Nach dieser Methode wird das Morin zuerst mit absolutem Äthanol extrahiert. Aus dem Extrakt wird es durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Das so erhaltene Produkt wird in 90%iger Essigsäure gelöst und aus der siedenden Lösung durch konz. Bromwasserstoffsäure als Hydrobromid gefällt. Dieses wird abgesaugt, mit wenig Essigsäure (90%ig) gewaschen und schließlich durch Kochen mit Wasser wieder zersetzt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 120° wird ein hellgelbes leichtes Pulver erhalten. Die Substanz hat einen Schmelzpunkt von 289° (Zersetzung).

Für alle Lösungen wurde dreifach destilliertes *Wasser* und zweifach destilliertes *Aceton* verwendet.

## II. Apparatur.

Zur Messung der Fluoreszenzintensität wurde das Fluorometer von Kipp en Zonen, Delft, Holland, verwendet[3]. Es ermöglicht Fluoreszenzmessungen von Lösungen, die in Eprouvetten eingeführt werden, und arbeitet mit Direktanzeige auf einem Spiegelgalvanometer. Bei Schaltung auf höchste Empfindlichkeit entspricht ein Skalenteil einem Photostrom von $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ A. Von den Filtern erwies sich das B 2-Filter für gelbgrüne Fluoreszenz am geeignetsten.

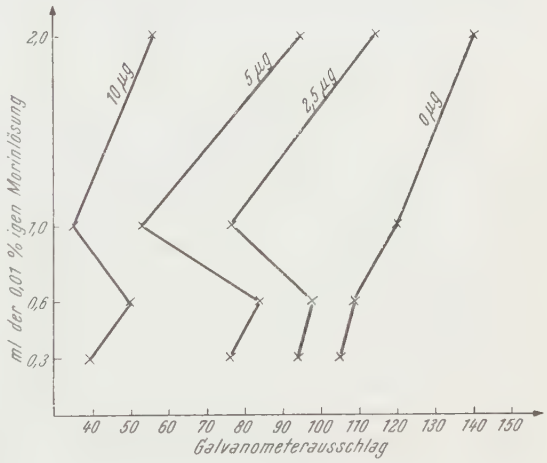



Abb. 1.

## III. Einfluß der Morinkonzentration.

Durch Eindampfen der entsprechenden Volumina der Uran-Standardlösung in Platintiegeln zur Trockene, Aufnehmen des Uranylnitrats in 2,5 ml Wasser (in 3 Portionen), Zusatz wechselnder Mengen der 0,01%igen Morinlösung, Ergänzen der Acetonmenge auf insgesamt 5 ml und Auffüllen mit Wasser auf 10 ml wurden Lösungen hergestellt, die 0, 2,5, 5 und 10 µg Uran in 10 ml enthielten. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Um vergleichbare Ergebnisse für alle Kon-

zentrationen zu erhalten, mußte bei verminderter Empfindlichkeit des Galvanometers (Stufe IV) gemessen werden. Aus den Kurven, die die Abhängigkeit des Galvanometerausschlages von der Morinkonzentration wiedergeben, wurde die geeignetste Morinkonzentration mit 1 ml der 0,01%igen Morinlösung ermittelt.

### IV. Einfluß der Acetonkonzentration.

Um die Acetonkonzentration bis möglichst nahe an 10 ml/10 ml Lösung zu bringen, wurde durch Eindampfen der Standardlösung und entsprechendes Verdünnen unter Einpipettieren von Wasser in den Platintiegel eine Uranylnitratlösung hergestellt, die 2,5 $\mu$g in 0,1 ml enthielt. Die Acetonkonzentration betrug bei den verschiedenen Proben 1, 3, 5, 7 und 9,9 ml Aceton in 10 ml Lösung. Die durch den Reagenszusatz bedingte Acetonmenge ist bei diesen Volumangaben berücksichtigt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers mußte noch weiter herabgemindert werden (Stufe III), um vergleichbare Werte zu erzielen. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Fluoreszenzlöschung stark mit der Acetonkonzentration ansteigt. Um aber bei den folgenden Messungen zur Bestimmung von Uranmengen von 0,5 bis 10 $\mu$g in 10 ml Lösung bei der höchsten Empfindlichkeit des Galvanometers arbeiten zu können, wurde schließlich eine Gesamtacetonmenge von 7 ml gewählt.

Tabelle 1.

| ml Aceton in 10 ml Lösung | Mittelwerte der Galvanometerausschläge für | | Fluoreszenzlöschung in Prozent |
|---|---|---|---|
| | 0,0 $\mu$g | 2,5 $\mu$g | |
| 1,0 | 17 | 17 | 0,0 |
| 3,0 | 28 | 28 | 0,0 |
| 5,0 | 45 | 38 | 15,5 |
| 7,0 | 67 | 50 | 25,2 |
| 9,9 | 189 | 105 | 44,4 |

### V. Einfluß der Zeit.

2,5 ml der wäßrigen Lösung, die 0,5 bis 10 $\mu$g U enthielten, wurden mit 6 ml Aceton, dann mit 1 ml Morinlösung versetzt und mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt, gut durchgemischt und sofort gemessen. Aus der Abb. 2 ersieht man, daß die Fluoreszenzintensität der Proben innerhalb der ersten 30 Minuten etwas ansteigt. Außerdem zeigt die Kurve nach dieser Zeit eine bessere Stetigkeit. Die Kontrolle wurde in den ersten 11 Stunden stündlich vorgenommen. Nach einem Tag war noch keine Änderung dieser Werte zu beobachten.

## VI. Einfluß der Temperatur.

Die Bereitung der Proben erfolgte in der unter V angegebenen Weise. Die Lösungen wurden in den Eprouvetten, die zur Messung dienen, auf 12. 15. 20. 25 und 30° gebracht. Das Ergebnis dieser Messungen ist in

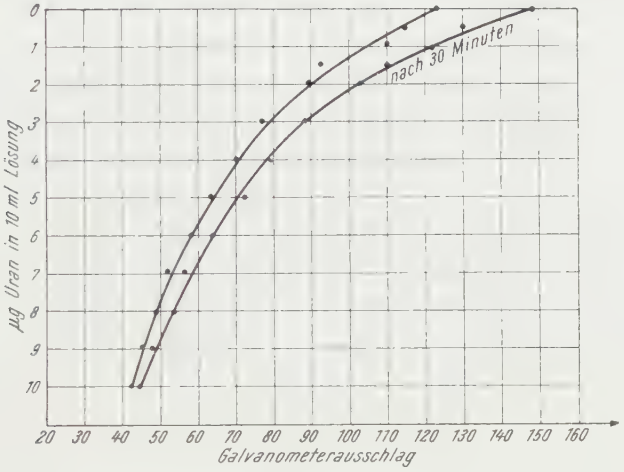



Abb. 2.

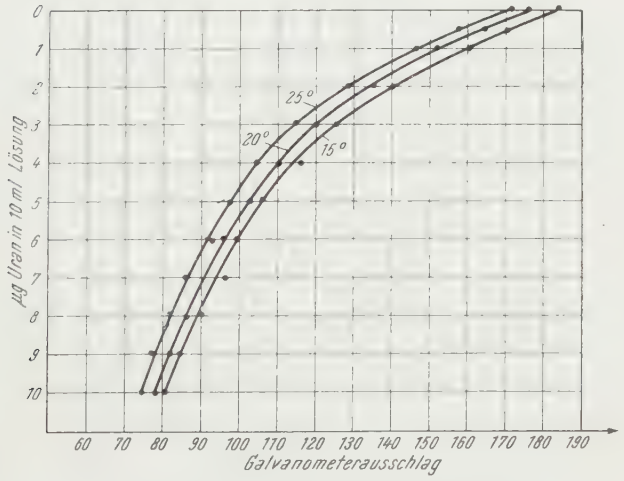



Abb. 3.

Abb. 3 für 15, 20 und 25° wiedergegeben. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß die Emissionsintensität der Temperatur umgekehrt proportional ist. Alle Werte sind reversibel, d. h. bei Abkühlung bzw. Erwärmung werden

dieselben Werte für eine Temperatur erhalten. Der Leerwert zeigt eine etwas geringere Temperaturabhängigkeit als die anderen Proben. Bei den untersuchten Lösungen entspricht eine Temperaturerniedrigung von 25 auf 15° ungefähr einer Fluoreszenzerhöhung um 10%.

### VII. Einfluß des $p_H$.

Die Einstellung des $p_H$ mit verschiedenen Puffersystemen stößt auf Schwierigkeiten, da in den meisten Fällen Entmischung eintritt. Die Versuche, die in essigsaurer und in ammoniumcarbonathaltiger Lösung angestellt wurden, lieferten entweder unbrauchbare oder nicht reproduzierbare Werte. Auch die Versuche, die unternommen wurden, um die Morin-Uranverbindung mit höheren Alkoholen aus Lösungen eines definierten $p_H$ auszuschütteln, brachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Da aber sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung geringere Differenzen zwischen Blindwert und Lösung gefunden wurden, scheint es zweckmäßig, ohne jeden Zusatz in neutraler Lösung zu arbeiten.

### VIII. Einfluß von Fremdionen.

Da wir für die Aufarbeitung unserer Proben das Uranylion mit Äther als Nitrat aus salpetersaurer Lösung extrahieren bzw. eine papierchromatographische Trennung unter Verwendung von Cyclohexanon anwenden[1], ist die Anwesenheit von störenden Fremdionen ausgeschlossen.

Angesichts der Bedeutung der ozeanographischen und geochemischen Probleme, für deren Bearbeitung die beschriebene Uranbestimmungsmethode gedacht ist, kann der durch Anwesenheit von Fremdionen eingeführte Unsicherheitsfaktor, auch wenn dieser meßbar zu sein *scheint*, nicht in Kauf genommen werden. Außerdem wäre die tatsächliche Bestimmung der Fremdionen im Einzelfall zeitraubender als die Uranextraktion.

### IX. Arbeitsvorschrift: Aufnahme einer Eichkurve und Bestimmung von Uran.

Die Uranylnitratlösungen mit verschiedenem Urangehalt werden in Platintiegeln zur Trockene verdampft, in drei Portionen von insgesamt 2,5 ml Wasser gelöst und in 10-ml-Meßkolben gespült. Es werden 6 ml Aceton und 1 ml der Morinlösung zugesetzt, dann wird mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Lösungen werden in die Meßeprouvetten gefüllt und auf 20° gebracht. 30 Minuten nach der Bereitung der Proben wird die Fluoreszenzintensität gemessen. Bestimmungen des Urangehaltes von Proben erfolgen in der gleichen Weise, nachdem das Uranylnitrat nach einem der bekannten Verfahren von den Fremdionen abgetrennt

wurde[1]. Gleichzeitig mit einer derartigen Bestimmung muß ein Blindwert untersucht werden, der die richtige Galvanometerempfindlichkeit einzustellen gestattet. Eine neuerliche Bereitung von Standards ist jedoch nicht erforderlich.

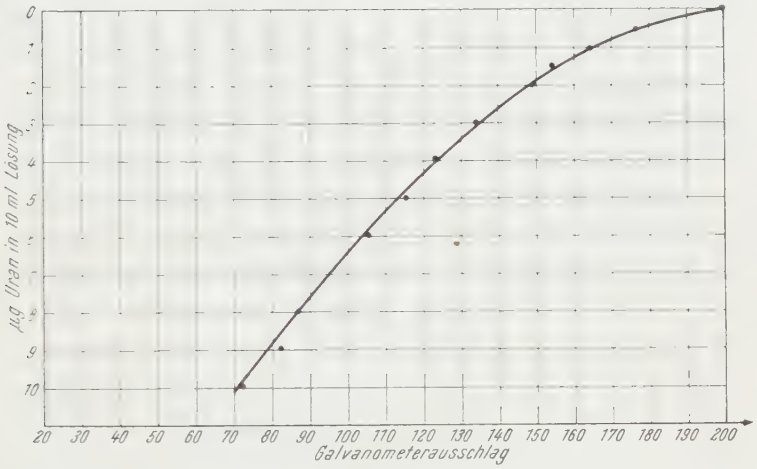



Abb. 4.

Abb. 4 zeigt die Eichkurve zur Bestimmung von 0.5 bis 10 µg Uran, die mit einer Genauigkeit von ± 5% ermittelbar ist (Empfindlichkeitsstufe V).

## Zusammenfassung.

Es wurde eine rasche und einfache mikroanalytische Bestimmung des Uranylions mit Morin ausgearbeitet. Die Methode beruht auf einer der $UO_2^{++}$-Ionenkonzentration proportionalen Abnahme („Löschung") der Fluoreszenz von Morin in neutraler acetonhaltiger Lösung. Es sind 0.5 bis 10 µg Uran in 10 ml Lösung mit einer Genauigkeit von ± 5% bestimmbar. Das $UO_2^{++}$-Ion muß vorher durch Ätherextraktion von störenden Fremdionen abgetrennt werden.

## Summary.

A rapid and simple method has been worked out for the microanalytical determination of uranyl ion with morin. The method is based on a quenching, proportional to the $UO_2^{++}$ ion concentration, of the fluorescence of morin in neutral solution containing acetone. An accuracy of ± 5% can be obtained within the range 0.5 to 10 µg uranium in 10 ml. The uranyl ion must be separated from interfering ions by extraction with ether.

**Résumé.**

On a élaboré une méthode microanalytique rapide et simple pour la détermination des ions uranyle avec le Morin. La méthode repose sur l'extinction de fluorescence du Morin, en solution neutre et acétonique, proportionnelle à la concentration des ions $UO_2^{+2}$. On peut estimer de 0,5 à 10 $\mu$g d'uranium dans 10 ml avec une précision de $\pm$ 5%. Les ions uranyles sont séparés des ions étrangers génants par extraction à l'éther.

**Literatur.**

[1] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.
[2] *A. G. Perkin* und *L. Pate*, J. Chem. Soc. London **67**, 649 (1895).
[3] *L. K. Bradacs*, *F. Feigl* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 269.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

# Photometrische Bestimmung des Germaniums nach papierchromatographischer Abtrennung.

Von

**Inge-Maria Ladenbauer** und **O. Slama.**

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 28. Mai 1955.)*

Nachdem einerseits *Inge-Maria Ladenbauer, L. K. Bradacs* und *F. Hecht*[1] einen eindeutigen papierchromatographischen Nachweis von Germanium unter Benützung des Reagens Phenylfluoron ausgearbeitet, anderseits *Inge-Maria Ladenbauer* und *F. Hecht*[2] weitere Möglichkeiten einer Trennung des Germaniums von anderen Kationen auf papierchromatographischem Wege studiert hatten, lag es nahe, darauf eine papierchromatographische Methode zur Bestimmung des Germaniums in Mineralen zu begründen, zumal kürzlich *Inge-Maria Ladenbauer*[3] eine halbquantitative papierchromatographische Bestimmungsmethode für Germanium mit Phenylfluoron angegeben hatte.

## 1. Arbeitstechnik.

Es wurde dieselbe Apparatur verwendet, die die oben genannten Autoren zu ihren früheren Versuchen benützt hatten, wobei eindimensional absteigend auf 30 cm langen, 4 cm (bei der Analyse der Minerale 12 cm) breiten Papierstreifen chromatographiert wurde. Als Papiersorte diente das Filterpapier von Schleicher & Schüll Nr. 2043b (rauh). Die zu chromatographierende Lösung wurde in 6 cm Entfernung vom oberen Rand des Streifens mit einer Mikropipette aufgebracht und kurz eintrocknen gelassen. Hierauf wurde der Streifen eine Stunde zur Sättigung mit dem Lösungsmitteldampf (n-Butanol + 10 gew.-%ige Salpetersäure, bzw. n-Butanol + 10 Gew.-%ige Bromwasserstoffsäure) in den Zylinder eingehängt. Auf dem Boden befanden sich 50 ml Butanol-Salpetersäure-(bzw. Butanol-Bromwasserstoffsäure-)Mischung zur Sättigung des ganzen Luftraumes. Nach dem Sättigen wurden die Streifen in den Trog so ein-

gehängt, daß 1 cm des oberen Randes umgebogen wurde und in diese Kante eine geschliffene Glasplatte zur Beschwerung gestellt werden konnte. Die Laufzeit der Chromatogramme variierte von 4 bis 40 Stunden. Sie wurden dann ungefähr eine Stunde lang bei Zimmertemperatur getrocknet.

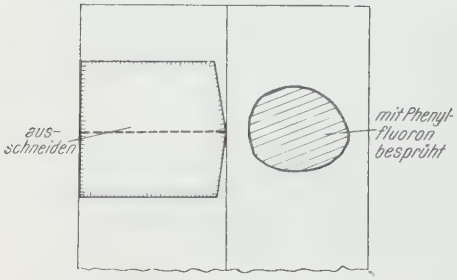



Abb. 1.

Bei der nunmehrigen quantitativen Bestimmung des Germaniums schlugen wir folgenden Weg ein: Zur Feststellung, wie weit das Germanium gewandert ist, wird das Vergleichschromatogramm mit Phenylfluoron besprüht. Auf dem Streifen mit der unbekannten Probe wird nun in der in Abb. 1 ersichtlichen Weise der das Germanium enthaltende Teil ausgeschnitten.

Das so ausgeschnittene Papier wird entlang der gestrichelten Linie in die Hälfte geschnitten und beide Teile werden so übereinandergelegt, daß die Hälften der oberen Seite des Papieres, auf der die Lösung aufgetragen worden ist, aufeinander liegen. Ein kleiner Teil des Papieres wird dann mittels eines Quetschhahnes zwischen zwei Objektträger eingespannt und diese auf ein dickes, an den Rändern plangeschliffenes Uhrglas gelegt (Abb. 2). Infolge der Kapillarkräfte läuft nun das in der Mulde des Uhrglases befindliche Wasser durch das Papier, eluiert hierbei das Germanium und tropft unmittelbar in ein daruntergestelltes Meßkölbchen.

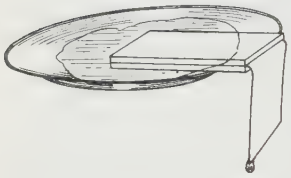


Abb. 2.

## 2. Versuche mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen an Testlösungen.

Wir verwendeten vorerst die beiden Gemische n-Butanol-10%ige Salpetersäure und n-Butanol-10%ige Bromwasserstoffsäure. Als Stammlösung benützten wir eine wäßrige Lösung von reinem Germaniumdioxyd mit einem Gehalt von 1,94 mg Ge/ml. Dabei wurde 6 Stunden lang chromatographiert. Es ergaben sich nach dem vorstehend beschriebenen Eluierverfahren die Werte der Tabelle 1.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei Verwendung von Butanol-Bromwasserstoffsäure infolge der Flüchtigkeit des Germaniumtetrabromids bei etwas längerer Trocknungsdauer beträchtliche Minuswerte an Germanium erhalten wurden. Deshalb verwendeten wir bei sämtlichen

folgenden Versuchen das Lösungsmittelgemisch n-Butanol-10%ige Salpetersäure.

Tabelle 1.

| Lösungsmittelgemisch | | | | |
|---|---|---|---|---|
| n-Butanol-10%ige $HNO_3$ | | n-Butanol-10%ige HBr | | |
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g | Gefundene Menge Ge in $\mu$g | Angewandte Menge Ge in $\mu$g | Gefundene Menge Ge in $\mu$g | Trocknungszeit in Min. |
| 7,0 | 7,0 | 11,64 | 12,5 | 15 |
| 3,75 | 3,75 | 9,7 | 9,3 | 25 |
| 8,75 | 8,70 | 29,1 | 28,8 | 20 |
| 10,5 | 10,4 | 11,64 | 8,2 | 60 |
| 7,76 | 7,8 | 13,58 | 4,5 | 90 |
| 11,64 | 11,2 | | | |
| 13,58 | 14,1 | | | |
| 9,7 | 9,6 | | | |
| 19,4 | 20,6 | | | |
| 19,1 | 19,2 | | | |
| 7,76 | 7,54 | | | |
| 9,7 | 9,82 | | | |
| 11,64 | 11,5 | | | |
| 13,58 | 14,02 | | | |
| 19,4 | 19,0 | | | |
| 29,1 | 28,6 | | | |

### 3. Trennung des Germaniums von anderen Kationen und seine nachfolgende photometrische Bestimmung.

Nachdem so die quantitative Eluierbarkeit des Germaniums ermittelt worden war, folgten Versuche zur Trennung des Germaniums von verschiedenen Kationen. Diese wurden hierbei immer in großem Überschuß gegenüber Germanium angewendet.

*a) Trennung des Germaniums von Quecksilber und Blei.*

121 mg $Hg(NO_3)_2$ und 119 mg $Pb(NO_3)_2$ wurden in Wasser gelöst und daraus eine Lösung mit je 6429 $\mu$g Hg bzw. Pb/ml bereitet, die außerdem 970 $\mu$g Ge ml enthielt. Es wurde 20 Stunden lang chromatographiert.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g: | 8,73 | 9,70 | 11,64 |
| Gefundene Menge Ge in $\mu$g: | 9,4 | 10,0 | 11,45 |

*b) Trennung des Germaniums von Kupfer, Cadmium, Silber und Wismut.*

Aus 282 mg $Cu(NO_3)_2 \cdot 3$ aq + 204 mg $Cd(NO_3)_2 \cdot 4$ aq + 197 mg $AgNO_3$ + 86,5 mg $Bi(NO_3)_3 \cdot 5$ aq wurde eine Lösung bereitet, die außer 970 $\mu$g Ge/ml noch je 6429 $\mu$g/ml der anderen Kationen enthielt.

Bei den damit ausgeführten Versuchen wurden beträchtlich zu hohe Germaniumwerte erhalten, da der $R_f$-Wert des Wismuts zu nahe bei dem des Germaniums liegt und Wismut außerdem bei der photometrischen Germaniumbestimmung mit Phenylfluoron stört. Auch bei einer Laufzeit von 40 Stunden ist keine Trennung möglich. Der Versuch, das Wismut durch Zugabe eines Tropfens Phosphatlösung am Startpunkt zurückzuhalten, verlief erfolglos. Wir setzten daher die Versuche unter Weglassung des Wismuts nochmals an und erhielten nach 20 Stunden Chromatographierdauer folgende Ergebnisse:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g: | 8,73 | 11,64 | 12,61 |
| Gefundene Menge Ge in $\mu$g: | 8,44 | 11,96 | 13,05 |

*c) Trennung des Germaniums von Kobalt, Nickel, Eisen, Aluminium, Zink, Mangan und Chrom.*

369 mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6$ aq + 369 mg $Ni(NO_3)_2 \cdot 6$ aq + 75 mg Fe + 75 mg Al + 217 mg $Zn(NO_3)_2$ + 340 mg $Mn(NO_3)_2 \cdot 4$ aq + 357 mg $Cr(NO_3)_3$ wurden in einigen Milliliter Salpetersäure gelöst; hierauf wurde mit Wasser verdünnt und daraus eine Lösung bereitet, die je 5625 $\mu$g/ml dieser Kationen und außerdem 970 $\mu$g Ge/ml enthielt. Die Versuchsdauer betrug 20 Stunden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g: | 8,73 | 9,70 | 11,64 |
| Gefundene Menge Ge in $\mu$g: | 9,40 | 10,28 | 11,30 |

*d) Trennung des Germaniums von Arsen(III) und Antimon(III).*

Arsen und Antimon wurden in Salpetersäure gelöst; vom Unlöslichen wurde abfiltriert. Diese Testlösung enthielt sodann 2106 $\mu$g As/ml, 1984 $\mu$g Sb/ml und außerdem 970 $\mu$g Ge/ml. Hierbei traten bei einer Laufzeit von 20 Stunden Überlappungsgebiete zwischen Germanium und Antimon auf. Hingegen gelang die Trennung bei einer Laufzeit von 40 Stunden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g: | 8,73 | 9,70 | 11,64 |
| Gefundene Menge Ge in $\mu$g: | 8,21 | 10,10 | 11,18 |

*e) Trennung des Germaniums von Arsen(V), Antimon(V) und Zinn(IV).*

Kaliumhexachlorostannat(IV) wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Natronlauge eingedampft und sodann mit Salpetersäure behandelt. Der größte Teil blieb ungelöst. Zur Lösung wurde Natriumarseniat und Natriumstibiat gegeben. Der Gehalt dieser Testlösung war: 4216 $\mu$g As/ml, 3476 $\mu$g Sb/ml, 400 $\mu$g Sn/ml und außerdem 970 $\mu$g Ge/ml. Diese Lösung wurde 20 Stunden lang chromatographiert.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Angewandte Menge Ge in $\mu$g: | 8,73 | 9,70 | 11,64 |
| Gefundene Menge Ge in $\mu$g: | 9,11 | 10,06 | 11,20 |

*f) Trennung des Germaniums von Titan und Vanadin.*

Titanmetall wurde mit Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und in verd. Salpetersäure aufgenommen. Dazu wurde Ammoniummetavanadat gegeben und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Germanium war auch nach 40 Stunden von den beiden Elementen nicht trennbar. Titan stört aber die kolorimetrische Bestimmung mit Phenylfluoron.

## 4. Quantitative Bestimmung des Germaniums in einer Zinkblende.

Auf Grund der positiven Ergebnisse der Versuche mit den Testlösungen sollte ein Arbeitsgang zur quantitativen Bestimmung von Germanium in Zinkblenden auf papierchromatographischer Grundlage ausgearbeitet werden.

1. Versuch: Ungefähr 0,1 g einer schon früher verwendeten Zinkblende mit einem Germaniumgehalt von 0,037% wurde mit 1 g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel 20 Minuten geglüht. Der Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure vorsichtig unter Eiskühlung neutralisiert und weiter angesäuert, bis sie 6-n an Schwefelsäure war. Nun wurde in der Kälte $^3/_4$ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Fällung über Nacht unter einer Glasglocke neben einer Schale mit Schwefelwasserstoffwasser stehen gelassen. Die Lösung wurde durch ein Porzellanfilterstäbchen gesaugt und der Niederschlag mit an Schwefelwasserstoff gesättigter 6-n Schwefelsäure gewaschen. Das Filterstäbchen wurde in einen kleinen Berliner Porzellantiegel gestellt und vorsichtig mit Ammoniak aufgekocht. Das Germanium ging hierbei in Lösung. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung in einen Platintiegel übergesaugt und eingedampft. Nun wurde mit etwas Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd versetzt und die Lösung in bekannter Weise auf das Chromatographierpapier aufgetragen. Nach 20 Stunden Laufzeit wurde das Chromatogramm mit Phenylfluoron entwickelt. Dabei zeigte sich, daß sich das Germanium nicht auf gleicher Höhe mit dem Vergleichsstreifen, sondern knapp über den Startpunkt hinaus befand.

2. Versuch: Diesmal wurde bei im übrigen analoger Durchführung auf den Wasserstoffperoxydzusatz verzichtet. Trotzdem war in der stark sauren Lösung der $R_f$-Wert des Germaniums geringer als in neutraler Lösung.

3. Versuch: An der Stelle des beschriebenen Analysenganges, an der sich die salpetersaure Germaniumlösung im Platintiegel befand, wurde nach Eindampfen zur Trockene mit Ammoniak aufgenommen, bis auf ein kleines Volumen eingeengt, auf dem Papier aufgetragen und mehrmals mit 1 bis 2 Tropfen Wasser nachgespült. Auch in diesem Falle wanderte das Germanium weniger weit als auf dem Vergleichsstreifen.

4. Versuch: Diesmal wurde nach dem Abdampfen der Salpetersäure *mehrmals* mit Ammoniak zur Trockene *eingedampft*, der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen, die Lösung bis auf ein kleines Volumen eingedampft und dann auf dem Papier aufgetragen. Beim Besprühen mit Phenylfluoron zeigte sich das Germanium auf gleicher Höhe wie auf dem Vergleichsstreifen. Dieses Ergebnis war jedoch nicht mehr reproduzierbar. Bei den späteren analogen Versuchen lief der größte Teil des Germaniums weiter als auf dem Vergleichsstreifen und außerdem war das Chromatogramm verwaschen. Das Germanium war über den ganzen Streifen verteilt.

5. Versuch: Nach dem Abrauchen der salpetersauren Lösung im Platintiegel wurde der Rückstand mit einem Körnchen Soda aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, mit verd. Salpetersäure neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Auch bei diesem Versuch war das Chromatogramm ziemlich verwaschen und der Hauptanteil des Germaniums außerdem nicht weit genug gelaufen.

6. Versuch: Nach dem Abrauchen der salpetersauren Lösung im Platintiegel wurde mit Ammoniak abgedampft, die Ammoniumsalze abgeraucht und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Diesmal lief das Germanium genau so schnell wie auf dem Vergleichsstreifen, doch war es nicht mehr die gesamte ursprüngliche Menge. Der Rest war entweder beim Abrauchen der Ammoniumsalze verflüchtigt worden oder nachher nicht mehr in Lösung gegangen.

7. Versuch: Nach dem Abrauchen der salpetersauren Lösung im Platintiegel wurde vorsichtig mit freier Flamme, ohne daß der Platintiegel glühend wurde, bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure erhitzt und sodann mit Wasser aufgenommen. Auch hier war das Chromatogramm scheinbar sehr schön, aber nicht alles Germanium in Lösung gegangen.

8. Versuch: Nach dem Abdampfen der Salpetersäure wurde mit Ammoniak aufgenommen, aufgekocht, auf ein kleines Volumen eingeengt, die Lösung auf das Papier aufgetragen, der Rückstand mehrmals mit wenig Wasser aufgekocht und die Lösung zusätzlich aufgetragen. Nun erst wurde ein befriedigendes Ergebnis erzielt: Das Germanium befand sich diesmal genau *in gleicher Höhe* wie auf dem Vergleichsstreifen und war auch *quantitativ in Lösung* gegangen.

## 5. Arbeitsvorschrift.

Ungefähr 0,1 g der Zinkblende* werden mit der 10- bis 20fachen Menge Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel 20 Minuten lang geglüht. Der Schmelzkuchen wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure vorsichtig unter Eiskühlung neutralisiert und bis zur sechsfachen Normalität an Schwefelsäure weiter angesäuert. Man leitet in der Kälte eine Dreiviertelstunde Schwefelwasserstoff ein und läßt über Nacht unter einer Glasglocke neben einer Schale mit Schwefelwasserstoffwasser stehen. Es wird durch ein Filterstäbchen filtriert und mit an Schwefelwasserstoff gesättigter 6-n Schwefelsäure gewaschen. Das Filterstäbchen stellt man in einen kleinen Berliner Porzellantiegel und kocht vorsichtig mit Ammoniak. Dabei geht das Germanium als Sulfosalz in Lösung. Man läßt über Nacht stehen und saugt sodann die Lösung in einen Platintiegel über. Es wird zur Trockene eingedampft, mit konz. Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft. Nun wird der Rest der Salpetersäure vorsichtig durch Erhitzen mit freier Flamme entfernt. Der Platintiegel soll dabei nicht glühend werden.

Man nimmt mit Ammoniak auf, kocht auf und engt auf ein kleines Volumen ein. Die Lösung wird mit einer Mikropipette auf das Chromato-

* Die Einwaage richtet sich naturgemäß nach dem Germaniumgehalt. 0,1 g Einwaage gilt für 0,03 bis 0,05% Ge.

gramm aufgebracht. Für die Probe wird ein 12 cm breiter Streifen, für die Vergleichslösung ein 4 cm breiter Streifen verwendet. Man kocht noch mehrmals mit etwas Wasser auf und trägt die Lösungen neuerlich auf. Durch Bestrahlen mit einem Infrarot-Trockenstrahler kann man das Eintrocknen sehr beschleunigen. Hierauf wird 20 Stunden chromatographiert und nach 1 Stunde der Vergleichsstreifen mit Phenylfluoron besprüht. Der entsprechende, nun 12 cm lange Streifen wird ausgeschnitten und in der auf S. 904 beschriebenen Weise eluiert. Das durchlaufende Wasser wird in einem 20-ml-Meßkolben aufgefangen und je 5 ml davon nach einer Vorschrift von *H. J. Cluley*[5] in einem *Krumholz*-Kolorimeter[6] photometrisch bestimmt (Tabelle 2) (vgl. [7]).

Tabelle 2. Analysenergebnisse der papierchromatographischen Germaniumbestimmung aus einer Zinkblende.

| Einwaage in g | Darin enthaltene Menge von Germanium | | Gefundene Menge von Germanium | | Mittlerer Fehler | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | in $\mu$g | in % | in $\mu$g | in % | in $\mu$g | in % |
| 0,1036 | 38,6 | 0,037 | 35,2 | 0,034 | 3,5* | 9,41 |
| 0,1022 | 38,1 | 0,037 | 34,5 | 0,034 | | |
| 0,1009 | 37,7 | 0,037 | 33,8 | 0,033 | | |
| 0,1018 | 37,9 | 0,037 | 34,8 | 0,034 | | |
| 0,0990 | 36,6 | 0,037 | 33,0 | 0,033 | | |

*Mittelwert in %: 0,034.*

Herrn Prof. *F. Hecht* danken wir die Anregung zu dieser Arbeit bestens.

## Zusammenfassung.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Germanium wurde eine papierchromatographische Methode ausgearbeitet. Sie beruht auf der Verschiedenheit des $R_f$-Wertes des Germaniums von dem der meisten übrigen Elemente bei Anwendung des Lösungsmittelgemisches n-Butanol-10%ige Salpetersäure. Das Germanium wird sodann mit Wasser in einer geeigneten Vorrichtung eluiert und colorimetrisch mit Phenylfluoron bestimmt. Diese Methode wurde mit Erfolg auf eine Zinkblende, deren Germaniumgehalt auf Grund der radioaktiven Messung[4,7] 0,037% Germanium betrug, angewandt, wobei im Mittel 0,033% Germanium gefunden wurden. Für wismuthältige Minerale ist diese Methode nicht anwendbar, da die Versuche ergaben, daß das Wismutsulfid sich ebenfalls in Ammoniak teilweise löst und daher vom Germanium nicht quantitativ getrennt werden kann.

* Bei einer Einwaage von 0,1 g.

**Summary.**

A paper chromatographic method for the quantitative determination of germanium has been developed. It is based on the difference of the $R_f$ value of germanium as opposed to that of most other elements when a mixture of *n*-butanol and 10% nitric acid is used as solvent. The germanium is then eluted with water in an appropriate device and determined colorimetrically with phenylfluorone. The method was successfully employed on a zinc blende, whose germanium content, as shown by radioactive measurement, was 0.037% Ge. The mean found value was 0.033%. The method cannot be used with minerals containing bismuth since trials showed that the bismuth sulfide likewise dissolves partly in ammonia and accordingly cannot be quantitatively separated from germanium.

**Résumé.**

On a mis au point une méthode chromatographique sur papier pour le dosage de petites quantités de germanium. Elle repose sur la différence de $R_f$ entre le germanium et les éléments les plus courants; on emploie comme solvant l'acide nitrique à 10% dans le n-butanol. Le germanium est élué par l'eau suivant un procédé approprié, puis dosé colorimétriquement par le «phénylfluoron». La méthode a été utilisée avec succès sur une blende dont la teneur en germanium déduite de mesures de radio-activité était de 0,037%; on a trouvé une moyenne de 0,033%. La méthode est inutilisable pour les composés contenant du bismuth car l'expérience a montré que le sulfure de bismuth se dissout lui aussi légèrement dans l'ammoniaque et ne peut donc pas être séparé quantitativement du germanium.

**Literatur.**

[1] *Inge-Maria Ladenbauer, L. K. Bradacs* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 388.

[2] *Inge-Maria Ladenbauer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 397.

[3] *Inge-Maria Ladenbauer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 139.

[4] *L. K. Bradacs, Inge-Maria Ladenbauer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 229*.

[5] *H. J. Cluley*, Analyst **76**, 523 (1951).

[6] *P. Krumholz*, Mikrochem. **20**, 227 (1936); Mikrochim. Acta **1**, 205 (1937).

[7] *Inge-Maria Ladenbauer, O. Slama* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 118.

* Nach der an dieser Stelle beschriebenen Isotopenmethode hatte die in der *vorliegenden* Arbeit und unter (7) verwendete Zinkblende einen Ge-Gehalt von 0,037% ergeben.

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg.

# Amalgame als Hilfsmittel indirekter Mikrobestimmungen mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Kurze Mitteilung.

Von

**Peter Wehber.**

*(Eingelangt am 18. April 1955.)*

Nach *Schwarzenbach*[1] sind etliche Elemente der Komplexometrie noch nicht zugänglich. Nun lassen sich aber Ionen einiger dieser Elemente durch geeignete flüssige Amalgame zu definierten Wertigkeitsstufen reduzieren. Auszementierte Elemente lösen sich im Amalgam. Dabei geht in verd. Säuren unter Sauerstoffausschluß aus den Amalgamen eine äquivalente Ionenmenge durch Oxydation in Lösung. So liefern z. B. die Amalgame des Zinks, Cadmiums oder Wismuts $Zn^{2+}$-, $Cd^{2+}$- bzw. $Bi^{3+}$-Ionen. Diese werden vom Reduktionsmittel abgetrennt und sollten sich nach Ausschaltung von Störungen mit Äthylendiamintetraessigsäure titrieren lassen. Man könnte somit den chelatometrisch* erfaßbaren Bereich erweitern. Bestimmungsmöglichkeiten entnehme man der Übersicht über „Flüssige Amalgame als Reduktionsmittel in der Maßanalyse" von *Brennecke*[2]. Das Prinzip eben beschriebener Methode wurde schon früher in anderer Anwendung von *Tananajew* und *Dawitaschwili*[3] gegeben. Angaben über einen vereinfachten Amalgamreduktor, in dem reduziert und titriert werden kann, werden demnächst zusammen mit *W. Johannsen* und *M. Heydecke* an anderer Stelle veröffentlicht.

## Literatur.

[1] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke. 1955. S. 84.

[2] *E. Brennecke*, Neuere maßanalytische Methoden. Stuttgart: Enke. 1951. S. 180.

[3] *I. Tananajew* und *E. Dawitaschwili*, Z. analyt. Chem. **107**, 175 (1936).

* Bezeichnung von *R. Přibil.*

# Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

## Announcement.

Professor *I. M. Kolthoff*. President of the Analytical Section of the International Union of Pure and Applied Chemistry, has announced that the Congress on Analytical Chemistry to be held in Lisbon September 9 through 16, 1956 will be under the patronage of the International Union of Pure and Applied Chemistry. Prof. *Fernando Pires de Lima*, Minister of Education, has appointed Prof. *D. Antonio Pereira Forjaz* to be President of the Organizing Committee. Arrangement for the meeting are in the hands of Prof. *Pierre A. Laurent*, Instituto Superior Tecnico, Avenida Rovisco Pais, Lisbon, Portugal. Inquiries regarding plans for the meeting should be directed to him. It is intended that the Congress cover broadly all aspects of analytical chemistry. Further details will be published as soon as they become available.

## Centre de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Cette institution para *Universitaire* créée en 1936 avec la collaboration des *Industriels de Belgique* et l'*Université* vient d'être officiellement dissoute (1 mars 1955).

Mademoiselle *A. Lacourt*, Professeur de *Microchimie* et *Maître de conférence* à la dite Université et antérieurement *Directrice du Centre de Microchimie* se consacrera uniquement dorénavant à sa mission universitaire.

Les recherches de *Microchimie* se poursuivront dès que des locaux du matériel et des subsides seront mis à sa disposition. Cette activité se poursuivra dans le cadre de la *Faculté des Sciences Appliquées*.

# The Society for Analytical Chemistry.

## Ordinary Meeting of the Biological Methods Group.

An Ordinary Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry, was held at 2.30 p. m. on Friday, May 13th, 1955, in the Lecture Hall of the Royal Society for Tropical Medicine and Hygiene, Manson House, 26 Portland Place, London W. 1. Dr. *L. J. Harris* was in the Chair and the following papers were presented and discussed:

"*The Microbiological Estimation of Vitamin $B_{12}$ in the Serum*", by *R. H. Girdwood*, M. D., Ph. D., F. R. C. P., Ed., M. R. C. P.

The serum level of vitamin $B_{12}$ may be measured with *Euglena gracilis* or *Lactobacillus leichmannii* as the test organism. An account was given of

experiences with the *L. leichmannii* method, which is not suitable for a routine laboratory. Important factors are the concentration of acetate buffer in the medium and the addition to it of thioglycolic acid or other reducing agent. With a satisfactory technique, false positive and false negative results have not be encountered.

Clinically it is possible to diagnose pernicious anaemia by estimation of the serum vitamin-$B_{12}$ level, and when megaloblastic anaemia is due to malabsorption of vitamin $B_{12}$ as well as folic acid (as in a small proportion of cases of idiopathic steatorrhoea) this can be shown by estimation of the serum vitamin-$B_{12}$ level.

"*The Estimation of Vitamin $B_{12}$ in Animal Feeding Stuffs using Lactobacillus leichmannii and Ochromonas malhamensis as Test Organisms*", by *D. H. Shrimpton*, B. A., Ph. D.

The successful use of these methods in assaying the vitamin-$B_{12}$ activity of feeding stuffs, depends upon the development of large scale assays without loss of precision. A rapid method of setting up assays by using semi-automatic dispensing equipment was described, and also a shaking machine, which is used with vitamin-$B_{12}$ activity was determined with *Ochromonas malhamensis*.

In many feeding stuffs a higher vitamin-$B_{12}$ activity has been found when *L. leichmannii* was the test organism than when *O. malhamensis* was used. These values were tested and their interpretation discussed.

"*The Estimation of Vitamin $B_{12}$ in Milk*", by *Margaret E. Gregory*, Ph. D., A. R. I. C.

Vitamin $B_{12}$ occurs in the milk of the human, cow, goat, sow, ewe and rat in a bound form, which presents some special assay problems. For example, vitamin $B_{12}$ can be measured quantitatively in cows' milk after dilution of the milk with water and heating with the assay medium, but for human and sows' milks this simple treatment is not adequate. With milks of different species, different extraction methods and assay techniques (those using *L. leichmannii* ATCC 4797, *Bacterium coli* and *O. malhamensis*) have been compared and these results were presented and discussed.

"*Biological Methods of Estimating Vitamin $B_{12}$*", by *Marie E. Coates*, Ph. D., F. P. S.

Biological methods of assay of vitamin $B_{12}$ are usually based on the growth response of chicks or rats given all-vegetable diets. Thus they are a measure of total "animal protein factor" activity rather than of vitamin $B_{12}$ alone. They may fail to detect vitamin $B_{12}$ in some natural materials when it occurs in bound forms. Assay results are unlikely to be complicated by the presence of vitamin-$B_{12}$-like factors, since few of them have appreciable growth activity for animals.

"*A Critical Analysis of the Method of Vitamin $B_{12}$ Assay using Euglena gracilis as Test Organism*", by *W. R. Pitney*, M. D., M. R. A. C. P.

Observations have been made on the variation in growth-response of *Euglena gracilis* to standard vitamin dilutions, the reproducibility of results from repeated assays of sera, and the recovery of Vitamin $B_{12}$ added to serum in vitro. The significance of "free" and "bound" Vitamin $B_{12}$ in serum and tissues has been investigated by dialysis and electrophoretic methods.

## Joint Meeting of the Physical Methods Group, Microchemistry Group and the Scottish Section.

About 130 analytical chemists were present at I. C. I. Nobel Division Works at Stevenston, Scotland, on Friday the 20th May, 1955, for the Symposium on Gas Chromatography, arranged jointly by the Physical Methods and Microchemistry Groups with the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry. All of the visitors were taken on a tour of the Works and Research Laboratories and enjoyed the generous hospitality of the I. C. I. who provided all necessary transport and meals for every one. A memorable day was concluded with a lavish dinner for fifty in Glenfoot House, and about twenty other guests were entertained to dinner in West Kilbride.

The Symposium comprised two sessions in the Ardeer Recreation Club. In the morning the President of the Society, Dr. *K. A. Williams*, B. Sc., F. R. I. C., A. Inst. P., M. Inst. Pet., took the Chair, and the following papers were presented:

"*Gas-Liquid Chromatography*", by *A. J. P. Martin*, Ph. D., F. R. S., Nobel Laureate, National Institute for Medical Research, Mill Hill, London.

The use of a gas as the mobile phase of a chromatogram has two main advantages over the corresponding use of a liquid. Firstly, the mobility being about 100 times greater permits the use with a practicable pressure head of very long and thin columns at a high rate of flow. Secondly, the coefficient of diffusion being again about 10000 times greater, similar efficiency per unit length of column is attainable in spite of this high rate of flow.

A further advantage of the use of a gas is that the problem of detecting a vapour in a gas is in general much easier than detection of a solute in a solvent. Though a number of methods of detecting vapours in gases have been developed over many years, much development remains for the particular purposes of the gas chromatogram. A description was given of the author's gas densitymeter.

Gas chromatography is a convenient method not only for analysis but also for the preparation of small amounts of pure substances.

The chromatographic behaviour provides a ready means of estimating free energies and heats of solution. Since the state of the dilute vapour is practically ideal, interpretation of the chromatographic behaviour in terms of the structure of the molecule and the interaction with the solvent is much simpler than in the case of the ordinary partition chromatogram, and as data accumulates a real contribution to the knowledge of the relatively weak forces involved in solution should be possible.

"*The Vapour Phase Chromatographic Analysis of Hydrocarbon Mixtures*", by *D. E. Chalkley*, B. A., B. Sc., I. C. I. Ltd., Physical Chemistry Group, Billingham Division, Billingham.

Vapour phase chromatography is a method well suited to the analysis of complex hydrocarbon mixtures, either on its own or in conjunction with other physical methods such as infra-red and mass spectrometry. Techniques have been developed for the analysis of hydrocarbons in the range methane (b. p. — 161.5° C) to tri-*iso*-propyl benzene (b. p. 240° C). Examples are given of their application both in the laboratory and for process monitoring of plant streams.

The $C_1$ to $C_4$ hydrocarbons have been the subject of a special investigation of the gas-liquid partition technique. Their relative retention volumes over

a large number of stationary liquid phases are recorded to illustrate the separations possible when different types of solubility forces are brought into play.

Finally, various aspects of the accurate quantitative analysis of hydrocarbon mixtures have been investigated using a thermal conductivity cell as a detector and hydrogen as a carrier gas. Results are compared with those of the mass spectrometer and some comparisons made of the accuracy and sensitivity of the two methods.

"*Techniques Used in a Study of the Boron and Silicon Hydrides*", by *A. B. Littlewood*, B. A., Harmsworth Senior Scholar of Merton College, Department of Inorganic Chemistry, Oxford University.

The paper outlined the more important general properties of the boron and silicon hydrides, and the methods used for their preparation and manipulation. The apparatus which is being used for their separation and analysis by gas chromatography was discussed with examples. An account was given of the methods used for the identification of fractions from the chromatographic columns, in particular by effusiometry and pyrolysis.

A lively discussion followed each of these papers and the apparatus used by the authors and the evening speakers was demonstrated in the Research Laboratories in the afternoon. Industrial apparatus was also exhibited by manufacturers, who had set up their instruments in the Showroom.

Dr. *Traill*, B. Sc., F. T. I., F. R. I. C., Research Manager of I. C. I. Nobel Division, occupied the Chair for the evening session, which included the following papers:

"*Adsorption and Partition Methods*", by *C. S. G. Phillips*, M. A., Fellow of Merton College, and University Demonstrator in Inorganic Chemistry, Oxford University.

The paper gave a brief outline of work in the author's laboratory, using both partition and adsorption methods. Some details of apparatus was given, and the use of glass thermal-conductivity cells and of the surface potential detector was discussed.

Results obtained with partition chromatography were used to illustrate the value of fully corrected retention volumes both as a basis for an absolute scheme of analysis, and for thermodynamic calculations.

The paper was concluded with a general review of published work on adsorption gas chromatography (including both elution and displacement techniques) and a comparison of the displacement and elution methods.

"*A Rapid Chromatographic Method for the Determination of Bromine-Inert Impurities in Ethylene*", by *N. H. Ray*, B. Sc., A. R. I. C., I. C. I., Research Department, Alkali Division, Winnington.

A simplified chromatographic method for the rapid determination of small amounts of non-olefinic impurities (other than carbon dioxide) in ethylene has been developed. The principle is as follows: a measured sample of the gas (25 or 50 ml) is carried in a current of pure carbon dioxide through a column which is in two parts; the first is packed with a solid absorbent consisting of charcoal impregnated with bromine, which absorbs the ethylene and also retains the ethylene dibromide formed: the unabsorbed impurities pass into the second section of the column packed with activated charcoal, where they are separated. The issuing gases are collected in a micro-nitrometer over caustic potash solution and appear in two or more discrete fractions, with a sufficient interval between them to allow of separate measurement.

The first fraction contains any hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon monoxide and methane present in the sample, the second consists of ethane only, and any higher paraffins appear in subsequent fractions. The complete determination occupies only 15—20 minutes, and the smallest detectable concentration of any one impurity is 0.01 per cent (on a 50 ml sample). Sufficient bromine-impregnated charcoal can be accommodated in the column to last for about 30 analyses, and this reagent can be safely handled without any special precautions.

The third item was a discussion on "*Catharometers as Recorders in Gas Chromatography*" opened by Dr. *Keulemans* of Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, Holland, who had come over for the meeting, and a valuable and most instructive interchange of views and experiences followed.

## Summer Meeting of the Western Section

The Summer Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry was held in Gloucester on Friday and Saturday, May 20th and 21st, 1955. The Chairman was Mr. *H. J. Evans*, B. Sc., F. R. I. C.

At 10.30 a. m. on Saturday, May 20st, at the Technical College, Gloucester, Dr. *Keith Morgan* of Brasenose College, Oxford, addressed the meeting on: "*The Role of Iodine in Analytical Chemistry*".

The physical and chemical properties of iodine are far from ideal for an analytical oxidising agent. The importance of iodine and of iodine containing reagents in analytical chemistry depends largely on there being a convenient estimation procedure. The reliability, yet complexity of those reactions commonly used for this purpose present problems of considerable interest. The reactions between iodine and thiosulphate, iodine and alkali, iodide and iodate was discussed.

## Ordinary Meeting of the Midlands Section.

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6 p. m. on Wednesday, May 25th, 1955, in the Chemistry Department, The University, Edgbaston, Birmingham 15. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Leech*, J. P. The following original papers on the use of a new reagent for the determination of sulphate were presented:—

"*p-Chloro-p'-Amino-Diphenyl as a Reagent for the Determination of Sulphate*", by *A. J. Nutten*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Birmingham University).

"*The Determination of Sulphur in Coals after Combustion in the Calorimetric Bomb*", by *H. C. Wilkinson*, M. Sc., A. M. Inst. F., A. R. I. C. (British Coke Research Association).

"*A Semi-micro Method for the Determination of Sulphur in Rubber*", by *B. B. Bauminger*, Ph. D., A. R. I. C. (Dunlop Research Centre).

"*The Determination of Sub-micro Quantities of Sulphate*", by *A. S. Jones* (Birmingham University).

Before the meeting there was a tour round the Organic and Analytical Research Sections of the Chemistry Department of Birmingham University.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.